

RAFAELA MOOS

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS A BASE DE
SULFETO DE ZINCO VIA ABLAÇÃO A LASER EM MEIO LÍQUIDO

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção de grau de Mestre em Engenharia e Ciên-
cia dos Materiais, no Curso de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tec-
nologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ismael Leandro Graff
Co-orientador: Prof. Dr. Arandi Ginane Bezerra Jr.

CURITIBA
2015

M819p

Moos, Rafaela

Produção e caracterização de pontos quânticos a base de sulfeto de zinco via ablação a laser em meio líquido/ Rafaela Moos. – Curitiba, 2015.
62 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, 2015.

Orientador: Ismael Leandro Graff – Co-orientador: Arandi Ginane Bezerra Jr..

Bibliografia: p. 58-62.

1. Nanopartículas. 2. Sulfetos. 3. Zinco. 4. Fotoluminescência. I. Universidade Federal do Paraná. II. Graff, Ismael Leandro. III. Bezerra Jr., Arandi Ginane . IV. Título.

CDD: 620.5



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos quinze dias do mês de abril de 2015, no Auditório I da Engenharia Química - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a trigésima primeira defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. Ismael Leandro Graff (UFPR), Evaldo Ribeiro (UFPR), Ricardo Rego Bordalo Correia (UFRGS). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **RAFAELA MOOS** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS A BASE DE SULFETO DE ZINCO VIA ABLAÇÃO A LASER EM MEIO LÍQUIDO.”** O referido trabalho teve a co-orientação do Prof. Dr. Arandi G. Bezene Jr.. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 15 de abril de 2015.

Prof. Dr. Ismael Leandro Graff
Orientador

Prof. Dr. Evaldo Ribeiro
Examinador

Prof. Dr. Ricardo Rego Bordalo Correia
Examinador

Prof.ª Dr.ª Ana Sofia C. M. de Oliveira
Coordenadora do PIPE

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao professor Ismael Leandro Graff, pela orientação, o privilégio de ter trabalhado com ele e por ter me acolhido.

Agradeço ao professor Arandi Ginane Bezerra Jr. pela orientação e dedicação a este trabalho.

Agradeço ao professor Wido Herwig Schreiner pela orientação na etapas iniciais deste trabalho.

Ao doutorando Vinícius Silva de Oliveira, agradeço por todas as instruções e ajuda na preparação das minhas primeiras amostras.

Gostaria de agradecer também ao professor Irineu Mazzaro pelo auxílio nas medidas de XRD. Pela mesma razão agradeço aos meus colegas Itamar Tomio Neckel e Igor Martynetz.

Pelo auxílio nas medidas de fotoluminescência, agradeço ao Bruno Fernando Nowacki, ao Denis Turchetti e ao Ramon Gabriel Teixeira Rosa.

Agradeço aos técnicos do centro de microscopia eletrônica Rosângela Borges Freitas e Deonir Agustini.

A todos os meus colegas de laboratório, agradeço pelo companheirismo e pela amizade nas horas mais difíceis.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho são apresentados resultados referentes à produção de nanopartículas (NP) de Sulfeto de Zinco (ZnS) a partir de uma técnica de ablação a laser em meio líquido. A síntese empregada permitiu um relativo controle de tamanho, de modo que as NP apresentem características de fotoluminescência típicas de pontos quânticos (*quantum dots*). No procedimento de síntese, uma solução contendo 1 mg do material em pó diluído em 10 mL de solvente foi irradiada pelo laser. Os solventes utilizados foram álcool isopropílico e água bidestilada. O laser empregado no processo foi um Nd:YAG, operando em seu quarto harmônico (266 nm), com pulsos de 5 ns, taxa de 10 Hz e energia por pulso variando de 10 mJ a 90 mJ. Foram produzidas NP com tamanhos variados, incluindo uma fração significativa com diâmetro médio inferior a 10 nm. As NP foram caracterizadas pelas técnicas de UV-Vis, DLS, fotoluminescência, XPS, XRD e TEM. Também foi estudado o efeito da irradiação de soluções contendo ZnS e NP de prata. Neste caso, foi observado o aumento da fotoluminescência, juntamente com um aumento da estabilidade das amostras. No caso das amostras sintetizadas em água bidestilada, parte significativa da luminescência ocorre na região visível do espectro eletromagnético, característica que, combinada à estabilidade, faz destas amostras candidatos potenciais para aplicações em biofotônica, em especial no campo de marcadores luminescentes.

Palavras-chave: ZnS. Sulfeto de zinco. Nanopartículas. Fotoluminescência. Ablação a laser. Pontos quânticos. *Quantum dots*.

ABSTRACT

This work presents results on the production of zinc sulfide (ZnS) nanoparticles via laser ablation in liquid medium technique. The proposed synthesis allowed for particle size control of the samples, so that the NP have photoluminescence characteristics typical of quantum dots. In the synthesis procedure, a solution containing 1 mg of the powder material diluted in 10 mL of solvent was irradiated by the laser. The solvents used were isopropyl alcohol and bidistilled water. The laser employed in the synthesis process was a Nd:YAG, operating at its fourth harmonic (266 nm), with 5 ns pulses, 10 Hz repetition rate and pulse energies ranging from 10 mJ to 90 mJ. The produced NP present a broad size distribution, in particular, including a fraction with average diameters below 10 nm. The NP were characterized by several techniques, such as, UV-Vis, DLS, photoluminescence, XPS, XRD and TEM. We also studied the effects of irradiating solutions containing both ZnS and silver NP. In this case, an increase in photoluminescence was observed, together with the increase in sample stability. In the case of samples synthesized in bidistilled water, we found that a significant part of the luminescence occurs in the visible region of the electromagnetic spectrum, a feature that, combined to the stability enhancement, makes these samples potential candidates for applications in biophotonics.

Key words: ZnS. Zinc sulfide. Nanoparticles. Photoluminescence. Laser Ablation. Quantum dots.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	8
Lista de Tabelas.....	11
1. Introdução.....	12
1.1 Objetivos.....	15
2. Procedimentos Experimentais.....	16
2.1 Sulfeto de Zinco.....	16
2.2 Ablação a Laser em Meio Líquido.....	17
2.2.1 Experimentos de Ablação.....	20
2.3 Caracterização das Nanopartículas.....	21
2.3.1 Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis).....	22
2.3.2 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)	23
2.3.3 Medidas de Fotoluminescência.....	26
2.3.4 Rendimento Quântico.....	26
2.3.5 Difração de Raios X (XRD).....	27
2.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	28
2.3.7 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	29
3. Resultados.....	31
3.1 Ablação a Laser do Sulfeto de Zinco em Álcool Isopropílico.....	31
3.2 Ablação a Laser do Sulfeto de Zinco em Água Bidestilada.....	38
3.3 Ablação a Laser do Sulfeto de Zinco com Nanopartículas de Prata em Álcool Isopropílico.....	42
3.4 Ablação a Laser do Sulfeto de Zinco com Nanopartículas de Prata em Água Bidestilada.....	47
4. Discussões.....	55
5. Conclusões.....	58
6. Referências.....	60
7. Trabalhos em Eventos.....	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Fotoluminescência dos pontos quânticos de CdSe quando iluminados por luz ultravioleta [14].....	13
Figura 2.1: Possíveis geometrias do ZnS em temperatura ambiente. À esquerda: Fase cúbica ou esfarelita. À direita: Fase hexagonal ou wurtzita. Adaptado de [27].....	16
Figura 2.2: Processos envolvidos na interação de um pulso de laser com o alvo. Adaptada de [19].....	19
Figura 2.3: Esquema da montagem experimental utilizada na produção das nanopartículas metálica.....	21
Figura 2.4: Esquema de funcionamento do equipamento de DLS, especificando como funciona a interface laser/fluido. Adaptado de [61].....	25
Figura 2.5: (a) Demonstração da condição geométrica associada à lei de Bragg, na qual a interferência construtiva entre raios espalhados por planos atômicos diferentes ocorre apenas para ângulos específicos. (b) Mostra como ocorre a incidência dos raios X sobre a amostra a um ângulo θ , enquanto que o detector lê a intensidade a um ângulo 2θ (referente à técnica conhecida como “geometria $\theta - 2\theta$ ”)......	27
Figura 2.6: Esquema da coluna do microscópio eletrônico de transmissão. Retirada de [66].....	28
Figura 3.1: Foto tirada durante o processo de ablação a laser da amostra de ZnS em álcool isopropílico. Note o feixe vertical do laser incidindo sobre a amostra. A cor verde diz respeito a uma pequena quantidade do segundo harmônico do laser presente no feixe.....	31
Figura 3.2: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de um típico fragmento de sulfeto de zinco antes da irradiação. Ampliação: 30 kX.....	32
Figura 3.3: Histograma da distribuição de tamanhos do pó de sulfeto de zinco diluído em álcool isopropílico após a irradiação, demonstrando a presença de pontos quânticos na amostra. Resultados obtidos por meio de medidas de DLS.....	32
Figura 3.4: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de ZnS após a irradiação (fotofragmentação). Ampliação: (a) 80 kX, (b) 150 kX.....	33
Figura 3.5: Influência da irradiação do laser sobre os espectros de absorção da amostra de ZnS em álcool isopropílico.....	34
Figura 3.6: Evolução do espectro de fotoluminescência com o número de tiros de laser da amostra de ZnS em álcool isopropílico.....	35
Figura 3.7: Espectro de XPS das nanopartículas de ZnS em álcool isopropílico na região do zinco $2p$. A fonte de raio X utilizada para a excitação foi a $K\alpha$ alumínio ($E = 1486,6 \text{ eV}$). Curva A: $1021,6 \text{ eV}$. Curva B: $1024,4 \text{ eV}$	36
Figura 3.8: Espectro de XPS das nanopartículas de ZnS em álcool isopropílico na região do enxofre $2p$. A fonte de raio X utilizada para a excitação foi a $Al K\alpha$	

(E = 1486.6 eV). Curva A: 161,5 eV. Curva B: 164,5 eV. Curva B': 165,6 eV. Curva C: 168,7 eV.....	37
Figura 3.9: Difratoograma da amostra de nanopartículas de ZnS em álcool isopropílico. Note a escala logarítmica em y.....	37
Figura 3.10: Padrão de SAED das nanopartículas de ZnS produzidas em álcool isopropílico.....	38
Figura 3.11: Padrão de SAED do pó de ZnS diluído em álcool isopropílico.....	38
Figura 3.12: Espectros de absorção da amostra de ZnS em H ₂ O antes e após irradiação.....	39
Figura 3.13: Histograma da distribuição de tamanhos das nanopartículas de ZnS em água bidestilada após irradiação com 1200 tiros, obtido a partir de dados de DLS.....	40
Figura 3.14: Espectro de fotoluminescência da amostra de ZnS em H ₂ O irradiada com 1200 tiros.....	41
Figura 3.15: Difratoograma da amostra de nanopartículas de ZnS, após irradiação, em água bidestilada.....	41
Figura 3.16: (a) Espectros de absorção UV-Vis para soluções coloidais de nanopartículas de prata (preto), da suspensão aquosa contendo ZnS (azul) e do coloide de prata com ZnS submetido à irradiação (vermelho). (b) Medidas de absorção para as mesmas amostras de (a) após se passarem duas horas. Note-se a supressão do plásmon da prata (curva vermelha) e o aumento do pico de absorção em torno de 200 nm.....	43
Figura 3.17: Espectros de fotoluminescência das nanopartículas de ZnS e da solução contendo nanopartículas de prata com ZnS duas horas após o processo de fotofragmentação.....	43
Figura 3.18: Influência do tamanho das nanopartículas na fotoluminescência da amostra de ZnS com prata em álcool isopropílico. Curva em vermelho: ZnS diluído em coloide com nanopartículas de prata com tamanho médio de 12 nm, após irradiação. Curva em azul: as nanopartículas de prata, neste caso, apresentavam tamanho médio de 35 nm.....	44
Figura 3.19: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de prata em álcool isopropílico com ZnS, após a irradiação. Ampliação: (a) 30 kX, (b) 120 kX.....	45
Figura 3.20: Difratoograma da amostra de nanopartículas de prata com ZnS em álcool isopropílico.....	46
Figura 3.21: Padrão de SAED da amostra de ZnS com prata em álcool isopropílico.....	46
Figura 3.22: (a) Espectro de absorção UV-Vis do coloide de prata (preto), da solução de nanopartículas de prata com ZnS em água bidestilada logo após a irradiação (azul) e do ZnS diluído em água (vermelho). (b) Medidas de absorção para as mesmas amostras após a passagem de três horas.....	47
Figura 3.23: Comparação entre as fotoluminescências da água bidestilada (lado esquerdo) e da amostra de ZnS com prata, após fotofragmentação (lado direito), quando excitadas pelo laser de 266 nm.....	48

Figura 3.24: Detalhe da fotoluminescência, visível a olho nu, da amostra de ZnS diluída em coloide de prata (em água bidestilada) e submetida à fotofragmentação.....	48
Figura 3.25: Comparação da emissão das nanopartículas de ZnS, das nanopartículas de prata, da água bidestilada e a solução contendo nanopartículas de prata com ZnS.....	49
Figura 3.26: Influência do tamanho das nanopartículas de prata na fotoluminescência da amostra de ZnS com prata em água bidestilada.....	50
Figura 3.27: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do coloide irradiado contendo ZnS e nanopartículas de prata em água bidestilada. Ampliação: (a) 30 kX, (b) 150 kX.....	51
Figura 3.28: Difratoograma da amostra de nanopartículas de prata com ZnS em água bidestilada.....	51
Figura 3.29: Padrão de SAED da solução de nanopartículas de prata com ZnS em água bidestilada.....	52
Figura 3.30: Espectro de XPS das nanopartículas de ZnS com prata em H ₂ O na região do Zinco 2p. Curva A: 1021,8 eV.....	52
Figura 3.31: Espectro de XPS das nanopartículas de ZnS com prata em H ₂ O na região do enxofre 2p. Curva A: 168 eV. Curva B: 169,2 eV.....	53
Figura 3.32: Espectros de XPS da amostra de nanopartículas de prata com ZnS em H ₂ O na região da prata 3d. Curva A: 368,0 eV.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Dados obtidos para o cálculo de rendimento quântico para a amostra de prata com ZnS em álcool isopropílico.....	47
Tabela 3.2: Dados obtidos para o cálculo de rendimento quântico para a amostra de prata com ZnS em H ₂ O.....	54

Capítulo 1

1.1 Introdução

Com a cada vez maior visibilidade dada ao termo 'nano', a partir da metade do século XX, a nanotecnologia tem estado cada vez mais presente na vida moderna. Devido ao crescente número de aplicações, grandes mudanças vêm sendo sentidas em todas as áreas de pesquisa. Os temas relacionados a este termo estão inseridos em um contexto de interdisciplinaridade, promovendo a interação entre as áreas da biologia, química, física, engenharia e geologia, entre outras.

Todo objeto que possua dimensão entre 1 e 100 nm pode ser definido como um nanomaterial [1,2]. Dentro deste contexto estão inseridos os pontos quânticos, ou *quantum dots*, que são nanocristais de semicondutores cujas propriedades ópticas e eletrônicas são originadas, em grande parte, pelo confinamento quântico do movimento do elétron, inclusive estados de superfície [3]. Eles são caracterizados por possuir aproximadamente 100-100.000 átomos, com diâmetro variando de 2-10 nm [4]. São conhecidos por possuírem propriedades únicas, tais como fotoestabilidade, ampla largura espectral de absorção de luz e espectro de emissão estreito. Em especial, associadas aos *quantum dots* em solução, têm-se as propriedades de fluorescência com longo tempo de vida (*lifetime*), da ordem de 10 a 40 ns, e a possibilidade de mudança da fotoemissão pela alteração das dimensões, bem como potencial intensa luminescência e resistência à fotodegradação [5–8]

Dentre as características mais importantes dos pontos quânticos está a dependência das propriedades ópticas com a dimensão do material. Quando ocorre a redução do tamanho, é necessária mais energia para promover excitações eletrônicas, por conta da alteração da energia de *gap* [9]. Esta dependência fez com que estas estruturas se tornassem alvo de muitos estudos nos últimos anos. Suas propriedades fazem com que apresentem potencial de aplicação em diversas áreas, tais como: biotecnologia, atuando como marcadores biológicos *in vivo* e *in vitro*, e servindo de marcadores para sistemas de diagnósticos médicos; eletrônica; optoeletrônica; células fotovoltaicas; emissores para displays coloridos; diodos emissores de luz (LEDs); e amplificadores de fibra óptica [10,11].

No caso das aplicações em optoeletrônica, o material mais utilizado é o CdSe (seleneto de cádmio), cujos pontos quânticos possuem forte emissão de luz na região do visível. A Figura 1.1 apresenta soluções coloidais de pontos quânticos de CdSe iluminadas por luz ultravioleta. Nota-se que o comprimento de onda em que a emissão ocorre é fortemente afetado pela dimensão (raio dos *quantum dots*). Com uma mudança de aproximadamente um nanômetro no diâmetro, a emissão no vermelho é deslocada para o azul.

Os princípios físicos dos fenômenos associados ao confinamento quântico são resultados das mudanças nas densidades de estados eletrônicos. Quando o semiconductor é massivo (*bulk*), a periodicidade da rede cristalina é responsável por restringir o movimento das cargas [12,13]. Isto causa um desdobramento dos níveis de energia, gerando bandas separadas por uma zona proibida, chamada de *gap*. A banda ocupada de maior energia é chamada de banda de valência e a de mais baixa energia não ocupada é a banda de condução.

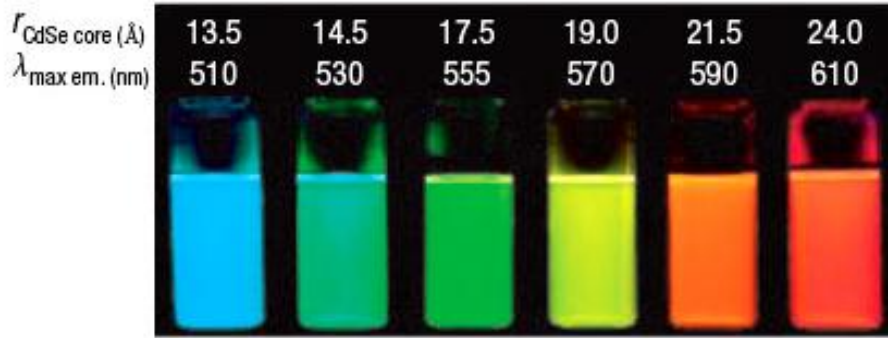


Figura 1.1: Fotoluminescência dos pontos quânticos de CdSe quando iluminados por luz ultravioleta [14].

Nos semicondutores, os elétrons, ao serem excitados, são promovidos até a banda de condução deixando um buraco na banda de valência. Este buraco é caracterizado por possuir uma carga positiva $+e$, spin $1/2$ e massa efetiva m_h^* . O par elétron-buraco forma uma quasipartícula, chamada de éxciton, cuja distância entre o elétron e o buraco deve ser muito pequena, da ordem da dimensão do raio de Bohr a_B do éxciton do material. Esta dimensão é dependente da constante dielétrica do material ϵ , ou seja, é uma característica intrínseca de cada semiconductor, e é dada pela seguinte equação [15]:

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar^2}{\mu e^2}, \quad (1.1)$$

sendo e a carga do elétron, ϵ_0 a permissividade dielétrica do vácuo e μ a massa reduzida do par elétron-buraco, que é dada por:

$$\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \quad (1.2)$$

O confinamento quântico em uma, duas ou três dimensões, dependendo da estrutura em questão. Para um material massivo, o elétron não está confinado, ou seja, pode-se dizer que há 0-grau de confinamento. Um poço quântico (*quantum well*) ocorre quando há restrição de tamanho em apenas uma dimensão, sendo, em geral, formado pela sobreposição de camadas de um semiconductor com baixo *bandgap* entre dois semicondutores cuja energia de *gap* é alta. Se o confinamento ocorrer em duas dimensões, tem-se um fio quântico (*quantum wire*). O ponto quântico (*quantum dot*) é o caso em

que o confinamento ocorre em três dimensões. Neste caso, a discretização da densidade de estados livres é dada por uma função delta de Dirac.

Quando uma nanopartícula possui uma dimensão de ponto quântico, ela exhibe propriedades físicas e eletrônicas muito diferentes das observadas na forma massiva. Usualmente, pontos quânticos são menores que o raio de Bohr do éxciton. Quando isto ocorre, o confinamento é chamado de forte, e neste caso há um amplo espaçamento dos estados de energia permitidos entre a banda de valência e a de condução. Na escala do éxciton, o *gap* é dependente do tamanho do *dot* [16]. Isto garante o confinamento dos portadores de carga, possibilitando a mudança da energia de *gap* pela variação do tamanho do *dot*. Em outras palavras, quando o tamanho da partícula diminui, o confinamento aumenta, fazendo com que a absorção e, conseqüentemente, a emissão da luz pelas nanopartículas ocorra em comprimentos de onda menores. Quando a dimensão das nanopartículas é algumas vezes maior que o raio de Bohr do éxciton, ocorre o regime de confinamento fraco [17]. Neste caso, o confinamento ocorre pela quantização do centro de massa do éxciton, pois os estados energéticos são muito próximos e a interação entre o elétron e o buraco pode ir além da dimensão do éxciton. Com isto, as características dos pontos quânticos se aproximam mais àquelas do material massivo.

As propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas dos pontos quânticos podem ser alteradas pelo processo de dopagem. Este processo é amplamente utilizado e envolve a incorporação de átomos ou íons de elementos apropriados na estrutura dos pontos quânticos. Como consequência da dopagem, a fotoluminescência pode, por exemplo, ter um maior tempo de vida, menor auto-*quenching* (reabsorção) devido ao deslocamento da luminescência (*Stokes shift*) e maior eficiência quântica [14,18]. Estas seriam características interessantes para aplicações em biofotônica, quando existe a necessidade de biomarcadores luminosos, a fim de que seja possível visualizar estruturas (tecidos, células e componentes celulares) e interações entre moléculas biológicas.

Existem diversas técnicas para a síntese de nanopartículas, que podem ser subdivididas em técnicas dos tipos *bottom up* e *top down*. As técnicas *bottom up* são constituídas, principalmente, pela síntese química. Elas consistem em formar a nanoestrutura desejada a partir de átomos, podendo ocorrer em meio líquido ou gasoso, por exemplo por meio da pirólise ou pela ação de surfactantes. As técnicas *top down* consistem na construção da nanoestrutura a partir de um material massivo. Um exemplo é a fotolitografia, também utilizada na confecção de circuitos integrados. Algumas técnicas englobam os aspectos da síntese química e da síntese física. Uma delas é a técnica LASiS (*Laser ablation synthesis in solution*), a qual foi utilizada neste trabalho. Esta técnica é conhecida por sua versatilidade, custo relativamente baixo e fácil implantação [19].

Recentemente, houve um grande aumento no interesse de nanopartículas de sulfeto de zinco, as quais possuem inúmeras propriedades importantes do ponto de vista das aplicações em fotônica e em biofotônica incluindo propriedades fungicidas [20]. Em escala macroscópica, o ZnS tem sido por mais de um século extensivamente utilizado em várias aplicações, tais como: células solares, janelas de infravermelho e dispositivos que demandam fosforescência, sendo o principal componente de interruptores e adesivos que brilham no escuro [21,22]. Quando em escala nanométrica, o ZnS possui um *gap* elevado ($> 3,7$ eV) e, por tal razão, a emissão ocorre na região do azul e do ultravio-

leta. A dopagem dos pontos quânticos de ZnS com metais, tais como a prata, o níquel, o manganês e o cobre, por exemplo, altera a energia de *gap* possibilitando a fotoemissão em comprimentos de onda maiores, na região visível do espectro eletromagnético. Isso tem contribuído enormemente para aplicações, inclusive em ensaios fluorescentes para detecção de proteínas e em diagnósticos médicos na identificação de antígenos [11].

Dentre os materiais utilizados para produção de pontos quânticos, o ZnS tem se sobressaído por possuir baixa toxicidade, pois os elementos Zn e S não são tóxicos [23]. Além disso, quando comparados aos pontos quânticos do tipo *core-shell*, como o CdSe/ZnS, nanopartículas de ZnS podem ser sintetizadas de maneira simples e direta em sistema aquoso. Isto acarreta em um processo de menor custo e menor geração de resíduos para o meio ambiente. Com estas características, vários trabalhos tem reportado o potencial do ZnS tornar-se o semicondutor mais importante para aplicações biológicas e médicas e, por estas razões, este foi o material escolhido para este trabalho de mestrado [5,8,13,15–25].

1.1 Objetivos

Objetivo Geral

Este trabalho visa a estudar a formação de nanopartículas de sulfeto de zinco via ablação a laser, bem como a estabilidade dos coloides formados e suas propriedades ópticas, com destaque para a fotoluminescência.

Objetivos Específicos

- Produzir pontos quânticos de sulfeto de zinco, a fim de conseguir confinamento quântico;
- Produzir nanopartículas de sulfeto de zinco em álcool isopropílico e em água bidestilada;
- Promover a interação dos pontos quânticos sintetizados com nanopartículas metálicas.
- Medir o tamanho e a dispersão das partículas;
- Medir a fluorescência das soluções obtidas;
- Produzir amostras luminescentes na região visível do espectro eletromagnético;
- Sintetizar amostras fotoestáveis;

Capítulo 2

Procedimentos Experimentais

Neste capítulo serão descritos, primeiramente, os materiais e as técnicas utilizadas na síntese das nanopartículas deste trabalho. Posteriormente discutiremos as técnicas de caracterização utilizadas.

2.1 Sulfeto de Zinco

O ZnS é um semicondutor das famílias II-VI, de massa molar 97,474 g/mol e densidade 4,090 g/cm³ a 25 °C. Em temperatura ambiente, apresenta-se predominantemente na fase cúbica, também conhecida como blenda de zinco (*zinc blende*) (Figura 2.1), cuja sequência de empacotamento dos planos atômicos é representada por padrões de repetição do tipo ABCABCABCABC. Outra fase, cuja presença na natureza é menor, é a hexagonal, ou wurtzita. Neste caso, a sequência de empacotamento dos planos atômicos possui a forma ABABABABAB [26].

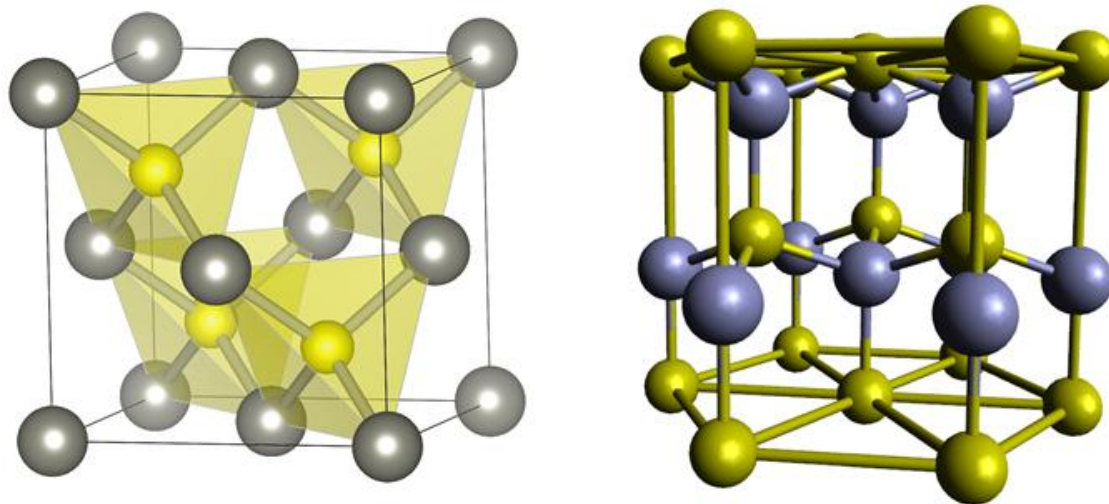


Figura 2.1: Possíveis geometrias do ZnS em temperatura ambiente. À esquerda: Fase cúbica ou esfarelita. À direita: Fase hexagonal ou wurtzita. Adaptado de [27].

O ZnS possui coloração branca ou amarelada. É conhecido por ter uma alta energia de *gap*, que na forma massiva pode assumir o valor de 3,72 eV, quando a geometria é a cúbica. Quando a geometria é hexagonal, esta energia pode chegar a 3,77 eV [28]. O material utilizado para a produção dos pontos quânticos deste trabalho

foi um pó microparticulado de sulfeto de zinco da *Sigma-Aldrich*, com 99,99% de pureza e grãos com tamanho médio nominal de 10 μm .

2.2 Ablação a Laser em Meio Líquido (LASiS)

Neste trabalho, a técnica utilizada para a produção dos pontos quânticos, tanto de sulfeto de zinco quanto das nanopartículas de prata, foi a ablação a laser em meio líquido (LASiS). Esta técnica implica na remoção de matéria da superfície de um alvo imerso em um solvente pela focalização de pulsos de laser com alta potência de pico sobre a amostra. Neste processo, as nanopartículas obtidas ficam em suspensão [19,29]. Embora esta técnica seja muito utilizada, o total entendimento sobre os fenômenos envolvidos ainda não foi atingido devido à complexidade dos processos físicos [1,17].

Apesar de o método da síntese química fornecer, em geral, melhor controle da distribuição de tamanho e da geometria das nanopartículas, as vantagens ligadas à ablação a laser vêm popularizando-a cada vez mais. Além de sua versatilidade, custo relativamente baixo (quando comparado a outras técnicas de síntese de nanomateriais) e fácil implantação, a técnica tem baixo impacto ambiental. Como as nanopartículas são obtidas diretamente do líquido usado durante a irradiação, procedimentos de purificação não são necessários - diferentemente da síntese química - fazendo com que a geração de resíduos seja mínima [1,30,31].

O caminho pelo qual a ablação ocorre depende de parâmetros que dizem respeito tanto às características dos materiais quanto às do laser. No primeiro caso, podemos citar as propriedades intrínsecas do alvo e do solvente. Alguns experimentos mostram que, pela alteração do solvente, pode-se formar nanopartículas de geometria e tamanhos diferentes [1,32]. Já os parâmetros ligados ao laser dizem respeito ao comprimento de onda usado, à duração da irradiação e do pulso, à energia por pulso, taxa de repetição e ainda sobre a área atingida pelo laser no alvo [33]. Os comprimentos de onda podem ir do infravermelho até o ultravioleta e, como cada material interage de maneira diferente com os comprimentos de onda disponíveis do laser, é necessário saber qual o mais adequado para um dado objetivo de síntese.

No processo de ablação, o feixe do laser é absorvido pelo alvo, o que leva à remoção de elétrons da superfície irradiada. Isto causa um aumento localizado na temperatura, que pode ultrapassar 10.000 K [34]. Em alguns casos, a intensidade do laser se aproxima do limite de quebra de rigidez dielétrica do alvo ($\sim 10^{13} \text{ W/cm}^2$ para metais e semicondutores), fazendo com que o material sofra uma transição do estado sólido para o estado de plasma. Logo acima do alvo, forma-se uma pluma de plasma, que é caracterizada pela altíssima densidade de espécies excitadas, podendo gerar uma pressão de confinamento da ordem de 10^9 Pa [19,34,35]. Nela estão presentes materiais de várias espécies, incluindo átomos, moléculas, elétrons, íons, partículas e aglomerados [17].

Na literatura, é comum descrever os processos de ablação de acordo com três regimes temporais: femtossegundo (ou ultracurto), picossegundo e nanossegundo. Isto é definido tendo em vista três tempos característicos [36]:

- τ_L : duração do pulso do laser;
- τ_e : tempo de resfriamento dos elétrons (*electron cooling time*);
- τ_i : tempo de aquecimento da rede.

Ao perder energia (τ_e) o elétron faz com que a rede cristalina emita fônons, os quais são responsáveis pelo aquecimento da rede (τ_i). Por esta razão, τ_e é sempre menor que τ_i . Abaixo, é abordada a relação dos tempos característicos com os regimes de ablação:

1. Femtossegundo: $\tau_L \ll \tau_e$: O pulso do laser se extingue antes de a energia ser completamente distribuída pela rede, ou seja, o pulso do laser é mais curto do que o tempo necessário para o elétron ser excitado e retornar ao estado fundamental. Com isso, o acoplamento entre o elétron e a rede pode ser negligenciado [37] e o material se encontra no regime de confinamento de *stress* [38]. Neste caso, por não haver condução térmica significativa durante a incidência do pulso, a ablação ocorre numa região restrita à presença do feixe do laser. Por isto, ela é mais precisa e não há a formação de irregularidades, ou “rebarbas”, típicas dos lasers de nanossegundos [36].
2. Picossegundo: $\tau_e \ll \tau_L \ll \tau_i$: Neste caso, também ocorre o aquecimento da rede e a fusão de parte do material, a qual é responsável pela presença de irregularidades no alvo [36].
3. Nanossegundo: $\tau_L \gg \tau_i$: Nesta condição, a duração do pulso é consideravelmente mais longa do que o tempo de formação do plasma. Com isto, existe tempo suficiente para que a energia cinética dos elétrons seja transferida para a rede. Primeiramente, a energia do laser aumenta a temperatura da superfície do alvo até o ponto de fusão e, em seguida, até o ponto de vaporização. Assim, há tempo suficiente para que a energia se propague pela superfície do alvo, criando uma camada relativamente larga de material fundido [17,36,37]. Além disso, pode ocorrer interação entre o laser e o plasma gerado. Destacamos que os lasers utilizados neste trabalho apresentam pulsos de nanossegundos, sendo, portanto, este o regime que opera na síntese de nanopartículas de ZnS aqui descritas.

Na Figura 2.2 tem-se um esquema da formação da pluma de plasma para a interação laser-alvo. Antes do início do processo de ablação, em $t < 0$, ocorre a penetração do laser no líquido. Entre $t = 0$ até o tempo característico do pulso do laser (τ_L), acontece a absorção do pulso do laser pelo alvo. A partir de 10^{-12} segundos, a matéria começa a se desprender do alvo, iniciando a formação da pluma de plasma. Este processo é seguido pela transferência de energia térmica dos elétrons para a rede [5]. A pluma de plasma se extingue após cerca de 10^{-8} a 10^{-7} segundos. Devido ao baixo tempo de extinção (*quenching time*) da pluma de plasma, o resfriamento gera um processo de crescimento fora de equilíbrio que pode propiciar a formação de estruturas metaestáveis. Em outras palavras, as nanopartículas não necessariamente mantêm as características do alvo e algumas fases de baixa estabilidade são formadas. Com isto, algumas estruturas

de nanomateriais podem ser obtidas quase que exclusivamente pelo método de ablação a laser [39–41].

Não há informações precisas sobre o intervalo de tempo em que o processo de nucleação começa a ocorrer. No trabalho de Amendola e Meneghetti [19] foi assumido que a nucleação ocorre entre 10^{-6} a 10^{-4} segundos. A energia liberada pela pluma de plasma para os arredores do líquido induz o crescimento de uma bolha de cavitação em aproximadamente 10^{-7} a 10^{-6} segundos. Existe a hipótese de que, neste intervalo de tempo, as nanopartículas estejam dentro desta bolha de cavitação, a qual se expande em aproximadamente 10^{-4} segundos [19]. Com o colapso dela, ocorre a liberação das nanopartículas para o líquido.

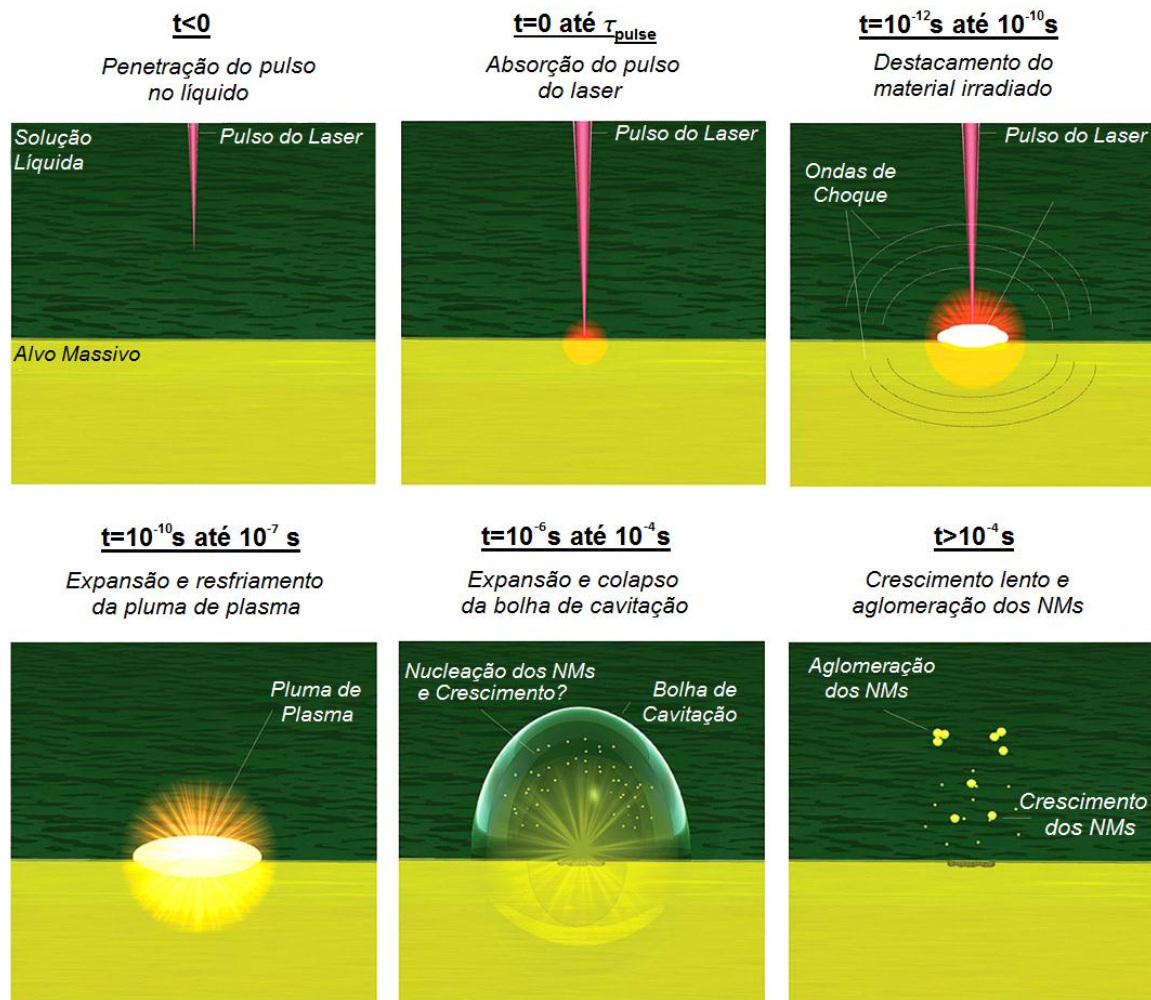


Figura 2.2: Processos envolvidos na interação de um pulso de laser com o alvo. Adaptada de: [19].

Neste trabalho também utilizamos o laser para irradiar soluções de nanopartículas já existentes com o intuito de induzir a fotofragmentação que, no contexto da ablação a laser, é o processo pelo qual uma solução coloidal de nanopartículas, ou mesmo uma suspensão contendo partículas maiores, é submetida à irradiação do laser, de forma análoga ao que ocorre na técnica LASiS [42–47]. Desta maneira, ao invés de um alvo sólido posicionado no fundo do recipiente e submerso pelo líquido, conforme descrito na seção anterior, existe um conjunto de partículas em suspensão que interage com o

laser. Neste sentido, pode-se admitir que ocorram processos físicos de interação luz-matéria semelhantes àqueles propostos na descrição da técnica LASiS. A estes processos podem ser acrescentados outros, relacionados, por exemplo, à fusão de partículas e também a processos de explosão, os quais implicam na possibilidade da síntese de partículas menores ou com formatos diferentes em relação às partículas originais [48–50].

Em nosso caso específico, o objetivo, ao irradiarmos soluções de nanopartículas, foi promover uma interação mais forte entre o ZnS e o coloide de prata, visando, por exemplo, a uma dopagem, objetivando um deslocamento para comprimentos de onda maiores (*redshift*) na fotoemissão dos pontos quânticos, uma vez que a emissão de ZnS puro é no ultravioleta. Isto foi feito cogitando possíveis aplicações práticas, pois, para esse fim, é mais interessante que a emissão ocorra no visível, por exemplo, nas situações em que se buscam marcadores em biofotônica. No caso da mistura do pó de ZnS no coloide de prata, o próprio coloide fez o papel do solvente ou surfactante/estabilizante - que antes era desempenhado pelo álcool isopropílico ou pela água bidestilada puros. Assim, além de o laser interagir com o pó das micropartículas de ZnS, ele interage simultaneamente com as nanopartículas de prata em solução, propiciando a criação de novas estruturas. Com isto, nosso interesse era explorar potencialidades presentes em nosso laboratório, tendo em vista a experiência anterior na síntese de nanopartículas metálicas.

2.2.2 Experimentos de Ablação

No processo de ablação foram utilizados dois lasers de estado sólido de Nd:YAG, sendo a montagem experimental em ambos os casos similar: após incidir sobre um espelho, o feixe do laser é redirecionado para uma lente, cujo objetivo é focalizar o feixe sobre o alvo. Os solventes utilizados foram o álcool isopropílico e a água bidestilada. O isopropanol foi escolhido devido à sua baixa toxicidade em comparação a outros solventes, como clorofórmio e o metanol, além de sua baixa luminescência intrínseca comparada a solventes como a acetona.

Na síntese das nanopartículas de prata foi utilizado um laser da marca Quantronix operando em seu harmônico fundamental, com $\lambda = 1064$ nm (Figura 2.3). A energia por pulso da maioria dos experimentos foi de aproximadamente 2 mJ. Os pulsos tinham duração de 200 ns e a taxa de repetição utilizada foi 1,5 kHz. A lente utilizada possuía distância focal $d = 50$ mm. Este laser utiliza a tecnologia de Chaveamento Q (*Q-Switching*) para a criação de pulsos curtos, e foi escolhido para a produção das nanopartículas metálicas por sua alta taxa de repetição, o que acarreta em uma maior taxa de produção.

Os alvos foram colocados em um recipiente e, para cada irradiação, foram adicionados 13 mL de solvente (álcool isopropílico ou água bidestilada) de modo a submergi-los, restando uma película de aproximadamente dois milímetros de solvente entre a superfície e o alvo. Durante o processo de ablação, foi necessário movimentar o recipiente. Esse processo é manual, e tem como objetivo evitar que as nanopartículas se concentrem ao redor do feixe, de modo a homogeneizar a ablação na superfície. Esta movimentação foi realizada apenas nas direções perpendiculares ao feixe pois, quando rea-

lizada em outras direções, as variações do foco sobre o alvo prejudicam o processo, que é fortemente dependente da intensidade luminosa sobre o alvo. No caso em que a ablação ocorreu em álcool isopropílico, a retirada de material do alvo de prata foi mais lenta, pois este solvente absorve fortemente na região do infravermelho, em 1064 nm - comprimento de onda correspondente ao do laser.

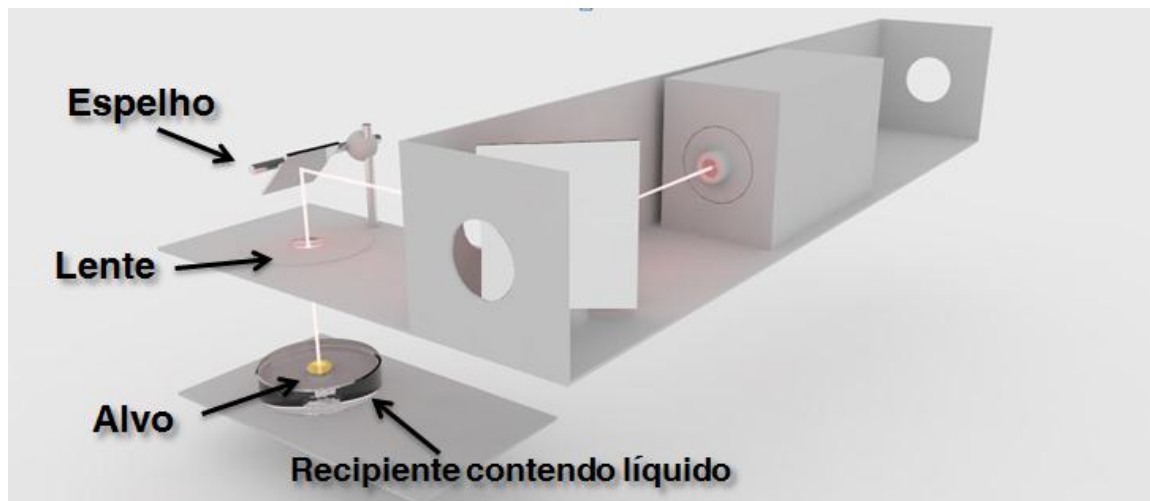


Figura 2.3: Esquema da montagem experimental utilizada na produção das nanopartículas metálicas.

A síntese das nanopartículas de sulfeto de zinco e as irradiações das soluções coloidais de ZnS com nanopartículas de prata foram realizadas com o laser *Brilliant* da fabricante *Quantel* utilizando o harmônico de maior energia (quarto harmônico, $\lambda = 266$ nm). O laser foi focalizado por uma lente de distância focal de 50 cm, com aproximadamente 20 mJ de energia por pulso. As lentes utilizadas nos experimentos com este laser são feitas de quartzo, e os espelhos possuem revestimento para que não haja perdas por absorção de luz incidente, permitindo a reflexão no ultravioleta. Este laser opera com uma taxa de repetição de 10 Hz, com duração de pulso de 5 ns. O alto valor do *gap* do ZnS justifica o comprimento de onda escolhido para a ablação, $\lambda = 266$ nm, pois este harmônico corresponde a fótons com energia de 4,67 eV. As amostras foram preparadas com 1 mg de pó em 10 mL de solvente, proporcionando uma concentração de 10^{-1} g/L ou $1,026 \cdot 10^{-3}$ mol/L. As mesmas configurações do laser foram realizadas para as irradiações envolvendo o coloide de prata. As soluções foram feitas com a adição de 1 mg do pó de ZnS em 10 mL do coloide de prata, de modo que a concentração não foi alterada em relação aos experimentos das sínteses de nanopartículas de sulfeto de zinco feitas nos solventes puros.

2.3 Caracterizações das Nanopartículas

Foram utilizadas diversas técnicas de caracterização para investigar as propriedades das nanopartículas produzidas. Algumas foram realizadas imediatamente após a síntese dos coloides, com equipamentos de bancada. Dentre elas estão a espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis), o espalhamento dinâmico de luz (DLS) e as medidas de fotoluminescência. Estas três técnicas permitem investigar as nanopartículas em so-

lução, ou seja, pode-se dizer que são técnicas *in-situ*. As demais técnicas são *ex-situ*, uma vez que é necessário secar o solvente e depositar as nanopartículas sobre um substrato. Estas técnicas são a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e a difração de raios X (XRD). Abaixo, será explicado como estas técnicas foram utilizadas.

2.3.1 Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis)

Neste trabalho, utilizou-se um espectrômetro UV-Vis para realizar medidas de absorvância. Estas medidas informam em quais comprimentos de onda as soluções analisadas absorvem (e espalham) luz, além de fornecer uma estimativa da concentração das amostras [51]. O mecanismo básico de funcionamento desta técnica reside na absorção linear de luz proveniente de uma lâmpada convencional, que proporciona uma distribuição contínua de radiação eletromagnética desde o ultravioleta próximo ao infravermelho próximo.

Para quantificar a absorvância $A(\lambda)$ de uma amostra, associa-se a atenuação da intensidade da luz transmitida (I) com a da luz incidente (I_0) por meio da seguinte relação [51–53]:

$$I = I_0 e^{-\alpha l} = I_0 e^{-\beta c l}, \quad (2.1)$$

sendo α o coeficiente de absorção, l o caminho ótico que a luz percorre, β o coeficiente de extinção e c a concentração. A absorvância $A(\lambda)$ é, muitas vezes, chamada de densidade óptica e pode ser calculada pela lei de Lambert-Beer da seguinte maneira [52]:

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = -\log\left(\frac{I_0}{I}\right). \quad (2.2)$$

O espectro UV-Vis de uma solução coloidal permite a determinação de alguns parâmetros importantes como, por exemplo, as ressonâncias de plásmon, no caso de NP metálicas, e o *gap* de energia, no caso de NP semicondutoras [35,52,54–56].

Neste trabalho, o espectrômetro utilizado é um equipamento da empresa *Ocean Optics*, modelo *USB2000+XR*. Este é caracterizado por ser um espectrofotômetro de feixe simples, ou seja, a análise de absorção é feita em duas etapas. Primeiramente, é definido um sinal de base zero manualmente, ou seja, é descontada a absorção do solvente. Em uma segunda etapa, outra varredura é realizada para analisar o espectro de absorção do material estudado. Este equipamento é do tipo portátil, ou de bancada. Por não possuir partes móveis, possibilita uma medida rápida, varrendo, com a excitação de uma fonte de luz halógena de tungstênio e deutério, o espectro cobrindo uma região que inclui o ultravioleta próximo (185-400 nm), o visível (400-700 nm) e o infravermelho próximo (700-1100 nm) de uma só vez. As medidas são limitadas pelo fotodetector do espectrômetro, que possibilita a leitura de 200 a 1100 nm. Nos experimentos a resolução típica utilizada variou entre dois e três nanômetros.

2.3.2 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

A técnica de espalhamento dinâmico de luz (*Dynamic Light Scattering – DLS*) é uma ferramenta fundamental na obtenção de tamanhos de nanopartículas em solução. Por fornecer uma série de informações relacionadas à estrutura e às propriedades dinâmicas da matéria, experimentos de espalhamento de luz dão fundamento a análises de rotina para determinar não apenas tamanho, mas também a forma de NPs em solução [57]. Neste sentido, a técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz constitui importante ferramenta. Um dos princípios que regem o funcionamento da técnica de DLS é a teoria clássica de espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico), segundo a qual a luz é espalhada em todas as direções quando atinge partículas muito menores que o comprimento de onda dos fótons incidentes [58,59]. De acordo com esta teoria, a intensidade da luz espalhada é inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda [57,59,60], ou seja:

$$I \propto \frac{1}{\lambda^4}, \quad (2.3)$$

Com isto, nota-se que o maior espalhamento ocorre com a radiação de maior energia, que no caso do espectro visível é o azul. No espalhamento Rayleigh, a dependência da intensidade de luz espalhada (I) é diretamente proporcional à sexta potência do diâmetro da partícula (d), ou seja: $I \propto d^6$ [57].

Partículas suspensas em um líquido realizam um movimento aleatório devido às suas múltiplas colisões. A este movimento incerto, cujas posições e orientações relativas mudam no tempo de forma arbitrária, dá-se o nome de Browniano. Um dos parâmetros que caracterizam o movimento das partículas é o coeficiente de difusão translacional (D_T), que descreve o transporte de matéria em um líquido. Este coeficiente pode ser calculado pela equação de Stokes-Einstein [57,59,60]:

$$D_T = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_h}, \quad (2.4)$$

sendo k_B a constante de Boltzman, T a temperatura, η o coeficiente de viscosidade e d_h o diâmetro hidrodinâmico da partícula, que representa o diâmetro associado a uma esfera dura que se difunde com a mesma velocidade no solvente no qual ela está suspensa. Esta equação mostra que o movimento é fortemente influenciado pela temperatura do sistema: quanto maior a temperatura, maior será o coeficiente de difusão.

Quando a luz interage com partículas em movimento, a luz espalhada sofre alterações em frequência devidas ao efeito Doppler. Desta forma, quando uma solução coloidal é iluminada, sinais espalhados com diferentes frequências apresentam fenômenos de interferência e batimento, que podem ser analisados com detectores e sistemas de processamento de sinais adequados. Deste modo, com o uso de um sofisticado sistema eletrônico e matemática computacional, é possível inferir o tamanho das nanopartículas.

Quando um feixe de luz incide sobre uma amostra com nanopartículas em solução, a intensidade de luz espalhada $I(t)$ flutua aleatoriamente no tempo devido às interferências construtivas e destrutivas. A média da intensidade, calculada entre um tempo t_o e um tempo posterior $t_o + \tau$ é dada por [60]:

$$\bar{I}(t_o, \tau) = \frac{1}{\tau} \int_{t_o}^{t_o + \tau} I(t) dt, \quad (2.5)$$

Se τ for um intervalo de tempo muito maior que o tempo característico da flutuação, pode-se considerar $t_o = 0$ [6]. A partir de uma média temporal, pode-se escrever uma função de autocorrelação $f(\tau)$ das fotocontagens $N(t)$ de um fotodetector relacionada com a luz incidente $I(t)$ pela expressão [58,60]:

$$f(\tau) = \langle N(t)N(t + \tau) \rangle = (a\tau)^2 \langle I(t)I(t + \tau) \rangle. \quad (2.6)$$

Na qual a é a eficiência quântica do fotodetector. Como as fotocontagens dizem respeito a um processo estacionário, pode-se reescrever a equação 2.6 como [58]:

$$\langle N(0)N(\tau) \rangle = (a\tau)^2 \langle I(t)I(t + \tau) \rangle. \quad (2.7)$$

Define-se $g^1(\tau)$ como a função de correlação normalizada do espalhamento do campo elétrico pela equação 2.8, e $g^2(\tau)$ a função de correlação normalizada da intensidade da luz incidente pela equação 2.9 [58]:

$$g^1(\tau) = \frac{\langle E(t)E(t + \tau) \rangle}{\langle E(t) \rangle^2}, \quad (2.8)$$

$$g^2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}. \quad (2.9)$$

A função de correlação é obtida na medida experimental e, a partir dela, é calculado o diâmetro da partícula. Para um campo elétrico que obedece às estatísticas Gaussianas, tem-se [58]:

$$g^2(\tau) = 1 + |g^1(\tau)|^2, \quad \text{para } \tau \neq 0, \quad (2.10)$$

desde que a condição $t \ll \tau$ seja satisfeita. Para uma solução que contém partículas do mesmo tamanho, a função de correlação C possui um decaimento exponencial descrito por [35]:

$$C = \exp(-2\Gamma\tau). \quad (2.11)$$

Este decaimento está relacionado com o tempo de correlação Γ , que é definido por [58]:

$$\Gamma = D_T q^2, \quad (2.12)$$

na qual \vec{q} é o vetor de espalhamento proveniente da condição de Bragg, calculado por [57,58,60,61]:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (2.13)$$

n é o índice de refração do líquido, λ_0 é o comprimento de onda do laser e θ é o ângulo de espalhamento. Ele é obtido através da relação entre o vetor de propagação da luz incidente \vec{k}_i e o vetor de propagação da luz espalhada \vec{k}_f [58]:

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f. \quad (2.14)$$

Com isto, nota-se que é possível calcular o diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas a partir do coeficiente de difusão D_T .

O equipamento utilizado para as medidas deste trabalho foi o DLS *Microtrac Nanotrac Ultra*. Ele é composto por um laser contínuo de diodo que emite na região do infravermelho próximo ($\lambda = 780$ nm) e tem uma potência de 3 mW. Para realizar a medida, um feixe de luz é projetado para dentro de uma amostra com partículas suspensas. Mais especificamente, no equipamento, a luz do laser de diodo é acoplada à amostra por meio de uma fibra óptica em cuja extremidade existe uma janela de safira. Parte do laser é refletida nesta janela, incidindo através do divisor de feixe (Figura 2.4) para um fotodetector. Outra parte, que passa através da janela, é espalhada pelas partículas que estão em movimento Browniano. A frequência da luz espalhada varia por conta do efeito Doppler e é transmitida para um divisor óptico (que se encontra na sonda) até o fotodetector. A combinação deste sinal com o sinal de referência gera um espectro de frequência de tamanhos. O equipamento utilizado incorpora um sensor de temperatura muito preciso, que auxilia na determinação das distribuições de tamanho, de maneira que o sistema é capaz de detectar partículas com dimensões variando de 0,9 nm a aproximadamente 6,5 μm .

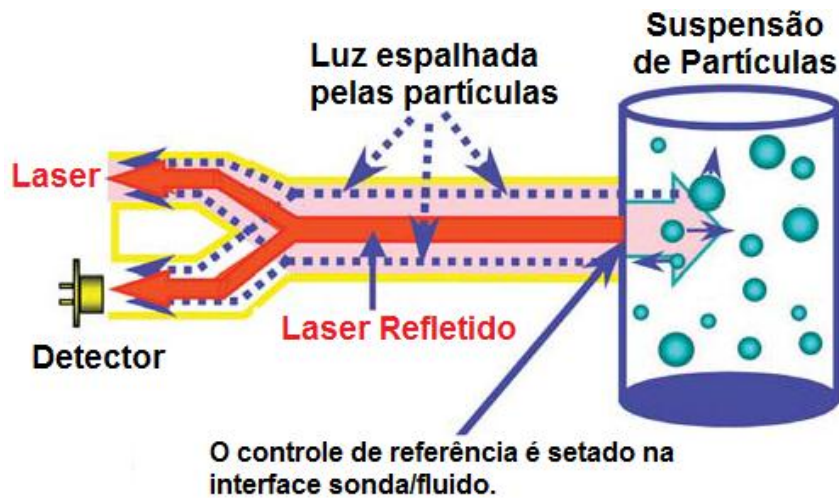


Figura 2.4: Esquema de funcionamento do equipamento de DLS, especificando como funciona a interface laser/fluido. Adaptado de [62].

2.3.3 Medidas de Fotoluminescência

Fotoluminescência é a emissão de radiação eletromagnética por um material após ele ter sido submetido à excitação luminosa. Em semicondutores, a reemissão da luz ocorre com o retorno de um elétron da banda de condução para a banda de valência. Ou seja, para a fotoluminescência ocorrer em semicondutores, um fóton, com energia maior que a de *gap*, deve ser absorvido [63]. O processo de absorção e reemissão pode ser classificado em três etapas, de acordo com os tempos típicos envolvidos nos processos:

- 1) Excitação dos elétrons por fótons de energia maior que E_g ($\sim 10^{-15}$ segundos);
- 2) Relaxamento vibracional dos elétrons do estado excitado para níveis de menor energia da banda de condução, pela geração de fônons na rede ($\sim 10^{-12}$ segundos);
- 3) Emissão de fótons pelo cristal e o retorno dos elétrons para o estado fundamental ($\sim 10^{-9}$ segundos) [16].

Uma medida de fotoluminescência consiste na quantificação do espectro de emissão de uma amostra quando esta é excitada por luz. Neste trabalho, as medidas de fotoluminescência foram realizadas no laboratório de polímeros Paulo Scarpa (LAPPS) com um espectrofluorofotômetro *Shimadzu 5301 PC*. Este equipamento possui resolução típica de aproximadamente 3 nm. Os espectros de fotoluminescência foram medidos desde o ultravioleta (230 nm) até comprimentos de onda na faixa do visível (< 800 nm). Para tanto, foram utilizados diversos comprimentos de onda de excitação, desde 220 até 500 nm

2.3.4 Rendimento Quântico

O Rendimento quântico é definido como sendo a eficiência em converter a energia absorvida em energia emitida. É a razão entre o número de fótons absorvidos em relação ao número de fótons emitidos [64] e é usado para quantificar a eficiência no processo de emissão [65]. Existem diversas maneiras para determinar o rendimento quântico. O método escolhido neste trabalho é bastante preciso, pois envolve uma substância padrão com rendimento quântico tabelado. O cálculo é realizado segundo a equação abaixo:

$$\phi_a = \phi_p \frac{A_p}{A_a} \cdot \frac{n_a^2}{n_p^2} \cdot \frac{\int I_a}{\int I_p}, \quad (2.15)$$

sendo ϕ o rendimento quântico, A o valor mais intenso da banda de absorbância, n o índice de refração do solvente e I a intensidade da emissão [64]. Os índices a e p são referentes à amostra e à amostra padrão, respectivamente. As integrais são calculadas sobre os espectros de fotoluminescência, excitando-se a amostra e a amostra padrão com o mesmo comprimento de onda. O valor do rendimento quântico da substância

padrão ϕ_p é tomado da literatura. Como amostra padrão foi utilizado o 9,10-difenilantraceno diluído em álcool etílico a uma concentração 10^{-5} mol/L. Para que o cálculo pudesse ser feito, usando os dados de concentração das amostras de ZnS, a solução foi diluída em 100 mL de álcool isopropílico, deixando a amostra com uma concentração de $1,026 \times 10^{-5}$ mol/L.

2.3.5 Difração de Raios X (XRD)

Na difração de raios X (XRD – *X ray diffraction*), um feixe monocromático de raios X sofre interferência construtiva e/ou destrutiva ao deixar o material em que incide e, dependendo do ângulo entre o feixe incidente e o refletido, observa-se linhas de intensidade correspondentes aos feixes difratados. Essas linhas de intensidade ocorrem para ângulos bastante específicos e a cada um desses ângulos podemos associar planos cristalinos. A condição para difração é dada pela lei de Bragg [66]:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{hkl}}, \quad (2.16)$$

na qual λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} a distância interplanar para os índices de *Miller* (hkl) da estrutura cristalina e θ_{hkl} o ângulo de incidência dos raios X. A Figura 2.5 mostra a condição geométrica para que ocorra a interferência construtiva e um esquema do aparato de medida. Para que haja interferência construtiva, os raios X incidentes devem ser refletidos por planos atômicos paralelos, de modo que $2d\sin\theta_{hkl}$ seja igual a um número inteiro de comprimentos de onda.

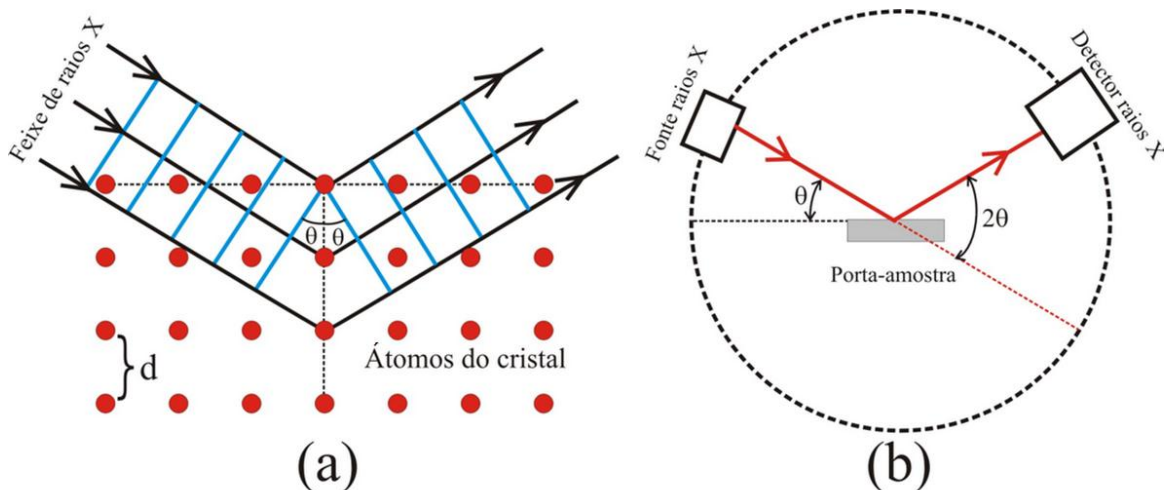


Figura 2.5: (a) Demonstração da condição geométrica associada à lei de Bragg, na qual a interferência construtiva entre raios espalhados por planos atômicos diferentes ocorre apenas para ângulos específicos. (b) Mostra como ocorre a incidência dos raios X sobre a amostra a um ângulo θ , enquanto que o detector lê a intensidade a um ângulo 2θ (referente à técnica conhecida como “geometria $\theta - 2\theta$ ”).

Neste trabalho, o difratômetro usado foi um *Shimadzu XRD-7000* e as medidas foram feitas no Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI). As medi-

das foram realizadas com a geometria $\theta - 2\theta$, usando a linha de emissão K_α do cobre, com comprimento de onda $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. As amostras foram secadas sobre um substrato de silício [Si(111)]. Após gotejar toda a amostra no silício, foi possível observar a formação de um filme. Os picos foram indexados pela comparação com a base de dados do ICDD (*The International Center for Diffraction Data*).

2.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Na microscopia eletrônica de transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscopy*), um feixe de elétrons é acelerado por uma diferença de potencial da ordem de centenas de kV entre o cátodo e o ânodo [67]. Ao serem acelerados, os elétrons são colimados por lentes condensadoras magnéticas, de modo a incidir perpendicularmente sobre a amostra. O feixe transmitido pela amostra atinge uma tela fluorescente, onde ocorre a formação da imagem. Um esquema do caminho do feixe de elétrons no TEM está representado na Figura 2.6.

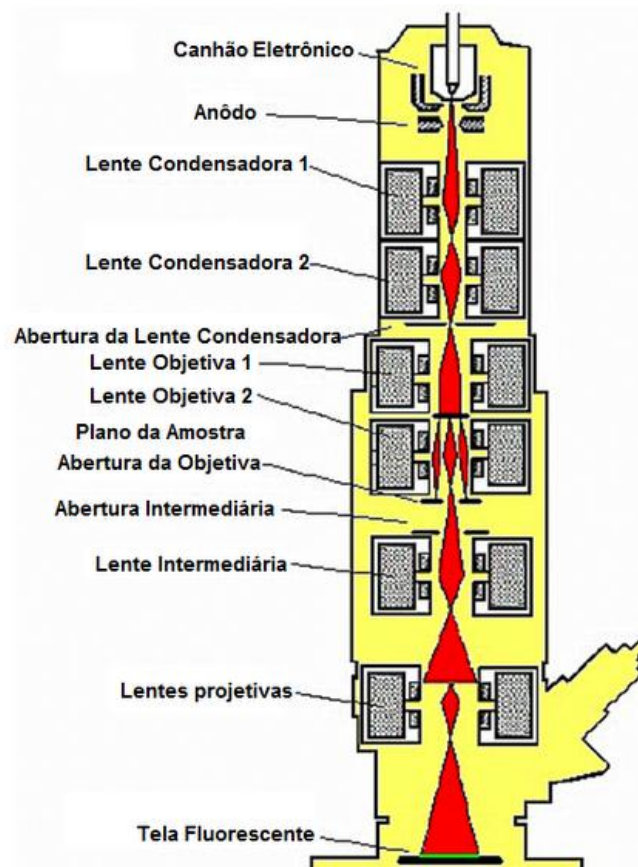


Figura 2.6: Esquema da coluna do microscópio eletrônico de transmissão [67].

Por conta do alto valor do potencial de aceleração, efeitos relativísticos devem ser levados em consideração. Com isto, a partir da relação de *de Broglie*, o comprimento de onda do elétron é dado por [68]:

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{(2m_e eV) \left(1 + \frac{eV}{2m_e c^2}\right)}}. \quad (2.17)$$

Para um elétron acelerado por uma diferença de potencial de 100 kV, λ_e é aproximadamente 0,04 nm, inferior ao diâmetro médio de um átomo. Todavia, apesar de teoricamente podermos fazer imagens com esta resolução, a resolução do TEM é limitada pela aberração esférica das lentes magnéticas.

O microscópio de transmissão utilizado foi um *JEOL JEM 1200EX-II*, e as imagens foram adquiridas com uma diferença de potencial de 120 kV. As amostras foram preparadas pingando cerca de 20 μ L dos coloides sobre uma grade de cobre com filme de carbono. As amostras foram depositadas sobre grades de difração recobertas com parlódio/carbono e secadas à temperatura ambiente. O principal interesse a partir desta técnica é o de corroborar os dados de tamanho obtidos por meio da técnica de DLS.

No microscópio eletrônico de transmissão foi também realizado o experimento de difração de elétrons em área selecionada, conhecido como SAED (*Selected Area Electron Diffraction*). A partir dos padrões de difração, pode-se obter a estrutura cristalina do material em uma resolução elevada. Para a quantificação dos padrões de difração dos coloides deste trabalho, os cálculos foram feitos com base no padrão de difração do ouro policristalino, que é utilizado por ser um metal bastante isométrico. Os compostos foram identificados comparando-se os valores de distância interplanar com a base de dados do ICDD.

2.3.8 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS)

A técnica de XPS utiliza-se do princípio físico do efeito fotoelétrico. Em um experimento de XPS, fótons com energia característica de raios X moles (da ordem de 1 keV) são incididos sobre a amostra dentro de uma câmara de ultra alto vácuo. Como os fótons incidentes possuem energia maior do que a função trabalho da amostra, os átomos são ionizados e, consequentemente, elétrons são ejetados do material com energia cinética E_c , que pode ser descrita por [69]:

$$E_c = h\nu - (E_L + \sigma_a), \quad (2.18)$$

sendo $h\nu$ a energia dos fótons incidentes, E_L a energia de ligação dos elétrons e σ_a a função trabalho do material¹. Em uma medida XPS conta-se o número de fotoelétrons emitidos para cada passo de energia, obtendo, ao final, um espectro com picos de contagens em relação às energias específicas. Os picos estão diretamente relacionados com as energias de ligação de elétrons em níveis eletrônicos bem determinados e característicos

¹ Na medida XPS a amostra está em contato elétrico com o espectrômetro. Isto acarreta no surgimento de uma diferença de potencial de contato, devido a diferenças locais dos níveis de vácuo da amostra e espectrômetro. Por esta razão, na eq. 2.18 a função trabalho da amostra (Φ_a) é substituída pela função trabalho do espectrômetro. Deste modo, a medida da energia cinética dos fotoelétrons é independente da função trabalho da amostra [92].

de cada elemento. Dessa maneira, a partir de um espectro de XPS pode-se verificar, inequivocamente, quais elementos estão presentes na amostra. Além disso, consegue-se determinar o estado de oxidação do elemento, com qual elemento ele está ligado, determinar a estequiometria, etc. Porém, é importante ressaltar que a técnica XPS é uma técnica de superfície, ou seja, ela fornece as informações descritas acima somente para a superfície externa da amostra. Tipicamente, a profundidade sondada no XPS não passa de 5 nm. Essa característica do XPS é universal a qualquer técnica que utilize fotoelétrons como "sondas" e está ligada ao livre caminho médio (λ_e) que os elétrons percorrem dentro do material antes de sofrerem espalhamento inelástico [69].

As medidas de XPS foram realizadas no Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI/LANSEN) da UFPR. O equipamento utilizado foi o *ESCA3000* (VG *Microtech*) com fontes de raios X de magnésio ($E = 1.253,6$ eV) e alumínio ($E = 1.486,6$ eV). A pressão de base na câmara de análise foi da ordem de $1,0 \times 10^{-9}$ mbar, o ângulo de incidência dos fótons de raios X foi de 45° graus em relação à normal e a coleta dos fotoelétrons se deu perpendicularmente à superfície da amostra. A resolução em energia do analisador hemisférico é de 0,8 eV. A calibração de energia dos espectros foi efetuada tomando como referência o pico 1s do carbono (284,8 eV), eventualmente presente na amostra.

Capítulo 3

Resultados

3.1 Ablação a Laser de Sulfeto de Zinco em Álcool Isopropílico

Um dos objetivos deste trabalho foi verificar a possibilidade de reduzir o tamanho das partículas de ZnS a partir do pó comercial diluído em álcool isopropílico via ablação a laser. Esta suspensão foi irradiada com o quarto harmônico do laser de Nd:YAG ($\lambda=266$ nm), conforme discutido na seção 2.2. A Figura 3.1 mostra uma foto do recipiente com partículas de ZnS enquanto ocorre a irradiação. O recipiente utilizado foi um frasco de vidro boro-silicato, com capacidade máxima de 12 ml, altura de 10 cm e diâmetro de 1,2 cm.



Figura 3.1: Foto tirada durante o processo de ablação a laser da amostra de ZnS em álcool isopropílico. Note o feixe vertical do laser incidindo sobre a amostra. A cor verde diz respeito a uma pequena quantidade do segundo harmônico do laser presente no feixe.

O pó de ZnS é formado por partículas grandes e de formato irregular. Segundo o fabricante (*Sigma Aldrich*), o pó utilizado têm grãos com tamanho médio de 10 μm . Não foi possível averiguar esta informação nas medidas de DLS devido às limitações de medida do aparelho utilizado. A microscopia eletrônica de transmissão feita sobre o pó de ZnS, por sua vez, confirmou que a maioria das partículas tinham tamanho micrométrico e também fragmentos com tamanho inferior. A Figura 3.2 mostra uma imagem de TEM de um fragmento típico selecionado.

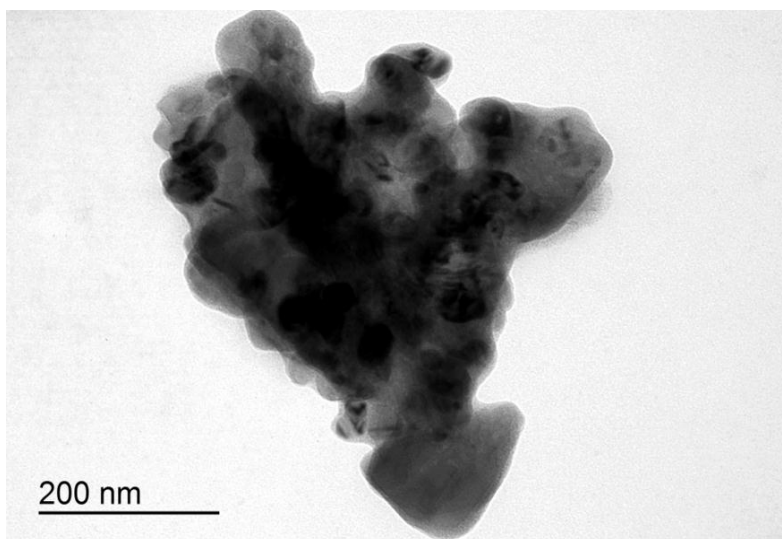


Figura 3.2: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de um típico fragmento de sulfeto de zinco antes da irradiação. Ampliação: 30 kX.

Após a irradiação do pó de ZnS, as medidas de DLS indicaram uma redução significativa de tamanho médio dos grãos (Figura 3.3). De fato, uma porção significativa da amostra apresentou diâmetros menores que 10 nm. Como explicado na seção 2.3.2, a intensidade de luz espalhada é diretamente proporcional à sexta potência do diâmetro da partícula. Isto quer dizer que, nas medidas de DLS, é muito mais provável a detecção de uma partícula de, por exemplo, 100 nm do que de uma partícula menor que 10 nm. Deste modo, caso apareça na medida de DLS um sinal relevante de nanopartículas de diâmetro pequeno, isto nos diz que, de fato, elas existem em número significativo na amostra.

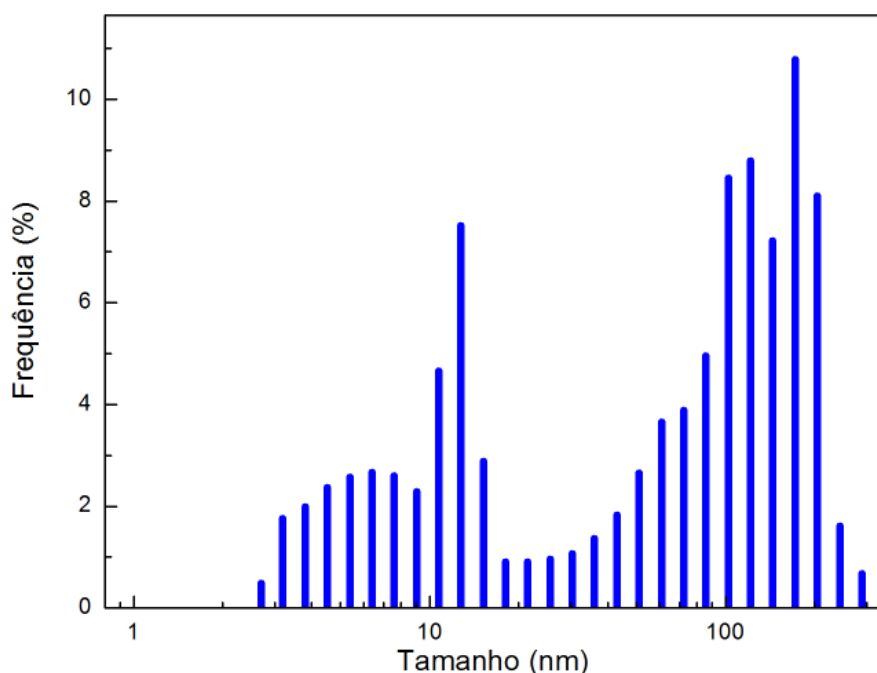


Figura 3.3: Histograma da distribuição de tamanhos do pó de sulfeto de zinco diluído em álcool isopropílico após a irradiação, demonstrando a presença de pontos quânticos na amostra. Resultados obtidos por meio de medidas de DLS.

A Figura 3.4 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra de ZnS após o processo de ablação. Pode-se observar que as nanopartículas possuem formato aproximadamente esférico e que algumas apresentam diâmetros em torno de 30 a 40 nm. Porém, pelas imagens, pode-se ver que a maioria das nanopartículas é menor, com diâmetro inferior a 10 nm. Estas imagens, juntamente com os dados obtidos por meio da técnica de DLS, confirmam a ocorrência da fotofragmentação (vide seção 2.2).

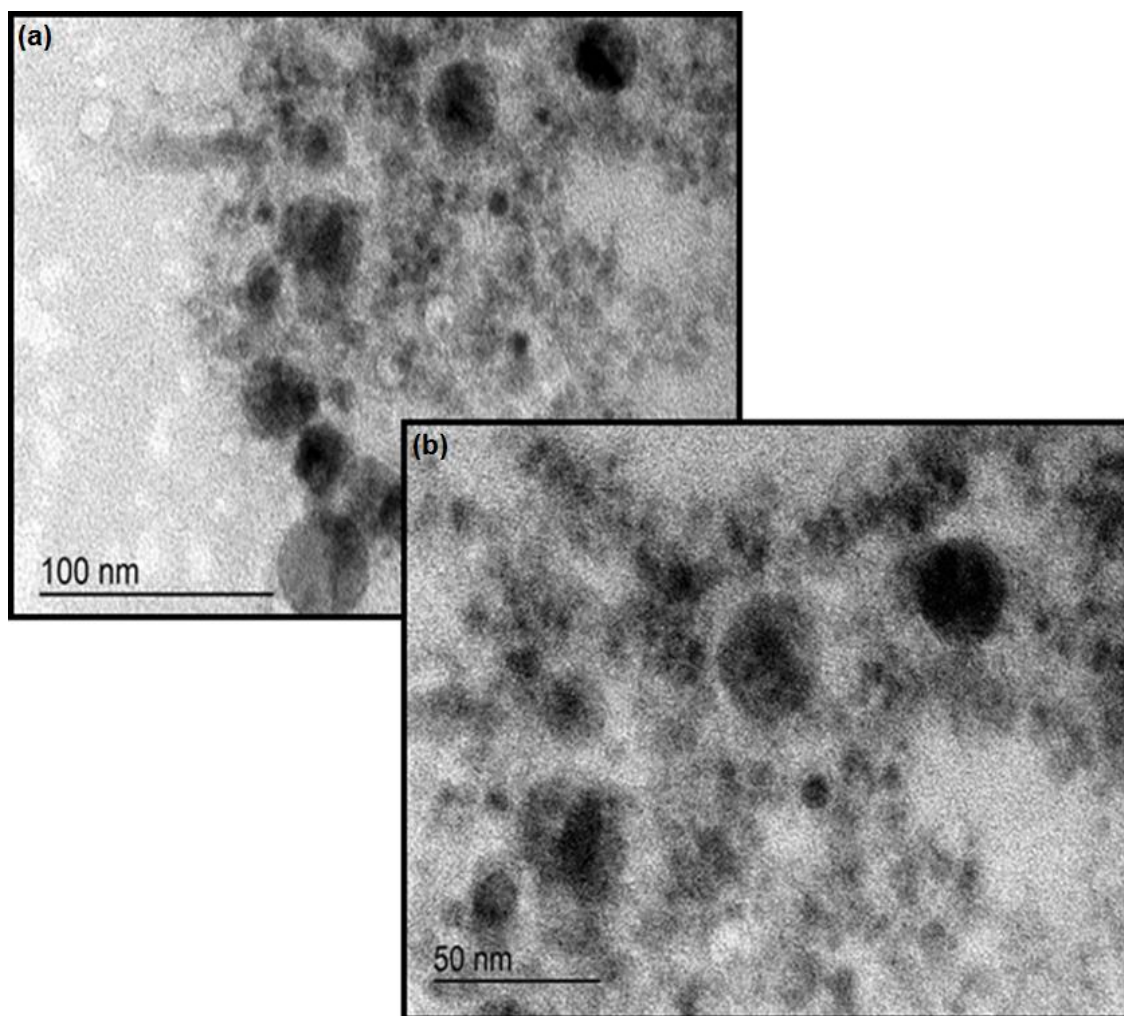


Figura 3.4: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de ZnS após a irradiação (fotofragmentação). Ampliação: (a) 80 kX, (b) 150 kX.

A influência da irradiação na absorção de luz na região do ultravioleta e do visível pode ser verificada na Figura 3.5, em função do número de tiros a que a amostra foi submetida. A maior parcela da absorbância desta suspensão ocorre na região do ultravioleta, tanto antes quanto após a irradiação por laser. Note-se que, quando a amostra foi submetida a 2600 tiros do laser (curva em vermelho) houve um importante aumento de 100% na intensidade da absorção em 216 nm. Já em torno de 280 nm este aumento foi de aproximadamente 80%. Por outro lado, houve um decréscimo da absorbância entre 400 e 900 nm.

Os espectros de absorção da Figura 3.5 são semelhantes aos encontrados na literatura para pontos quânticos de ZnS [21,25,55,70,71], nos quais há a presença de uma banda de absorção centrada em 280 nm. De fato, no espectro correspondente ao pó diluído de ZnS é possível observar uma larga região que se estende desde 400 nm até o infravermelho e que pode ser atribuída aos defeitos da rede e de transições intrabanda. À medida que a amostra é irradiada, a absorção de luz nesta região diminui e fica cada vez mais evidente e intensa a absorção na região do ultravioleta. Este aumento na região do UV é compatível com a formação de partículas menores, nas quais ocorre confinamento quântico, efeito característico de *quantum dots*. Por exemplo, de acordo com a literatura, uma banda centrada em 276 nm corresponde a um *gap* de 4,49 eV, típico de NP com diâmetros da ordem de 3 nm [55].

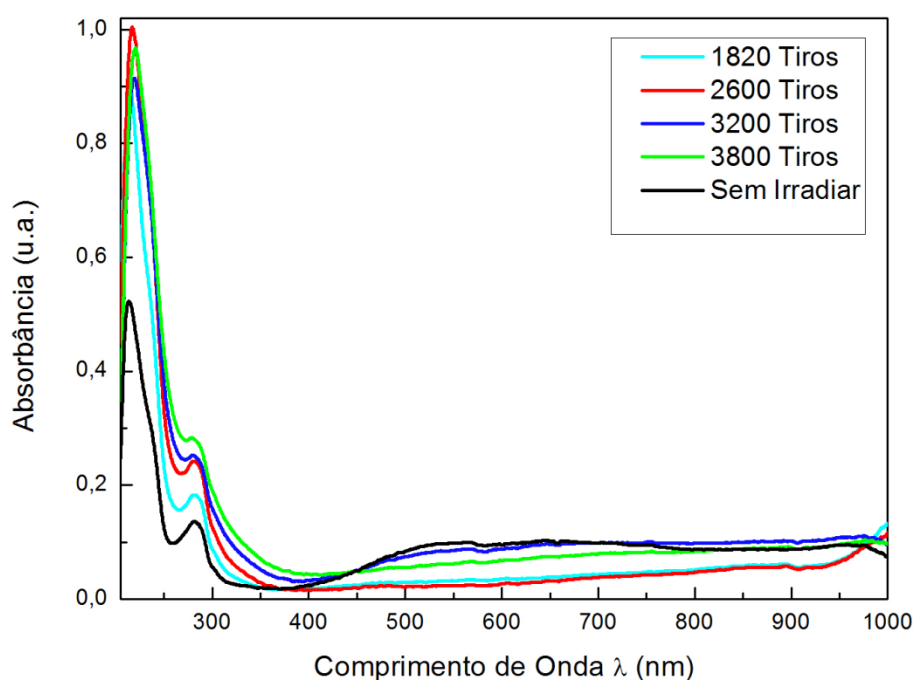


Figura 3.5: Influência da irradiação do laser sobre os espectros de absorção da amostra de ZnS em álcool isopropílico.

Uma vez que um dos principais objetivos deste trabalho é a obtenção de pontos quânticos luminescentes, mediu-se a fotoluminescência das nanopartículas em solução (Figura 3.6). Verificou-se experimentalmente que a amostra apresentou maior intensidade de emissão para irradiações com 3000 tiros, porém, não apresentou aumento de fotoluminescência para irradiações mais longas. Com isso, o padrão de duração da ablação adotado foi de 3000 tiros, o que corresponde a cinco minutos de irradiação. As medidas de fotoluminescência foram realizadas usando-se uma fonte de luz de excitação com $\lambda = 280$ nm, a qual corresponde uma fotoluminescência de maior intensidade. Esta fotoluminescência manteve-se estável por um dia. Os espectros são qualitativamente semelhantes àqueles encontrados na literatura para o ZnS [55,72–75] em que a maior parcela da luminescência se encontra na região do UV próximo e outra parte, menor, está na região do visível, centrada em 610 nm. Não consigo encontrar qual é a origem desta lum.

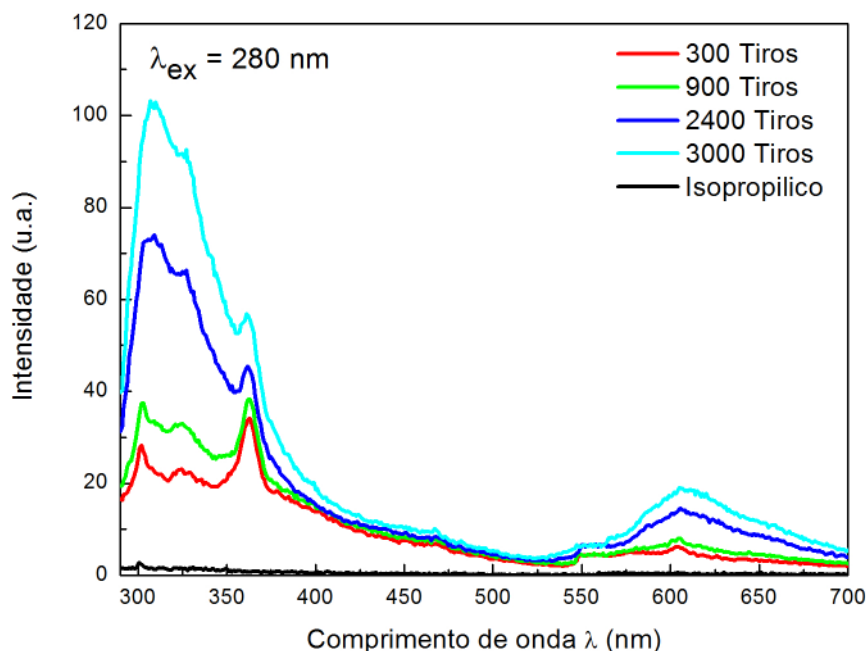


Figura 3.6: Evolução do espectro de fotoluminescência com o número de tiros de laser da amostra de ZnS em álcool isopropílico.

Foram realizadas medidas de XPS para obter informações sobre a composição química da superfície das amostras. A Figura 3.7 mostra o espectro de XPS para uma amostra depositada sobre silício. Na região do Zn $2p$ observam-se dois picos correspondentes aos estados $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$, os quais são facilmente resolvidos devido ao forte acoplamento spin-órbita no zinco $2p$ ($\Delta \approx 23$ eV). Ao concentrar a análise no pico referente ao estado $2p_{3/2}$, fica claro, da Figura 3.7, que é constituído por pelo menos dois picos, cada um deles associado a um dado composto de zinco. Ao realizar um ajuste na região entre 1018 e 1028 eV, seguiu-se o procedimento padrão para medidas de XPS² [76]. Primeiro, subtraiu-se uma função de *background* do tipo *Shirley* para descontar o salto de absorção. Em seguida, ajustou-se duas funções-pico constituídas da soma de funções Gaussiana e Lorentziana. A Figura 3.7 exibe as curvas referentes ao melhor ajuste. Os dois picos têm centroides em 1021,6 eV (curva A) e 1024,4 eV (curva B). O primeiro pico é referente ao zinco ligado ao enxofre em sulfeto de zinco (ZnS) [77] e o segundo ao sulfato de zinco (ZnSO₄) [77].

A Figura 3.8 mostra o espectro de XPS na região do enxofre (S) $2p$. No caso do enxofre o acoplamento spin-órbita é muito mais fraco ($\Delta \approx 1,2$ eV), o que dificulta a identificação da separação entre os estados $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$. Seguindo o mesmo procedimento utilizado anteriormente, ajustou-se quatro picos na região entre 160 e 170 eV. As centroides dos picos são 161,5 eV, 164,5 eV, 165,6 eV, 168,7 eV. A curva A (161,5 eV) é referente ao enxofre ligado ao zinco em ZnS. As curvas B e B' (164,5 eV e 165,6 eV) referem-se a uma fase rica em enxofre (S⁰). A curva C (168,7 eV) diz respeito ao sulfato de zinco (ZnSO₄) [78]. Das análises dos espectros de XPS podemos concluir que as

² A escala de energia dos espectros de XPS foi calibrada usando como referência o pico $1s$ do carbono superficial presente na amostra.

nanopartículas são compostas por uma região com estequiometria similar ao ZnS e uma parte, provavelmente mais externa, formada por ZnSO₄. Esta última, provavelmente, é oriunda do processo de oxidação que o enxofre sofre quando exposto ao ar, algo que já foi observado na literatura [78]. Com os dados de XPS não sabemos especificar se esta configuração está presente somente após a secagem da amostra, ou também em solução coloidal.

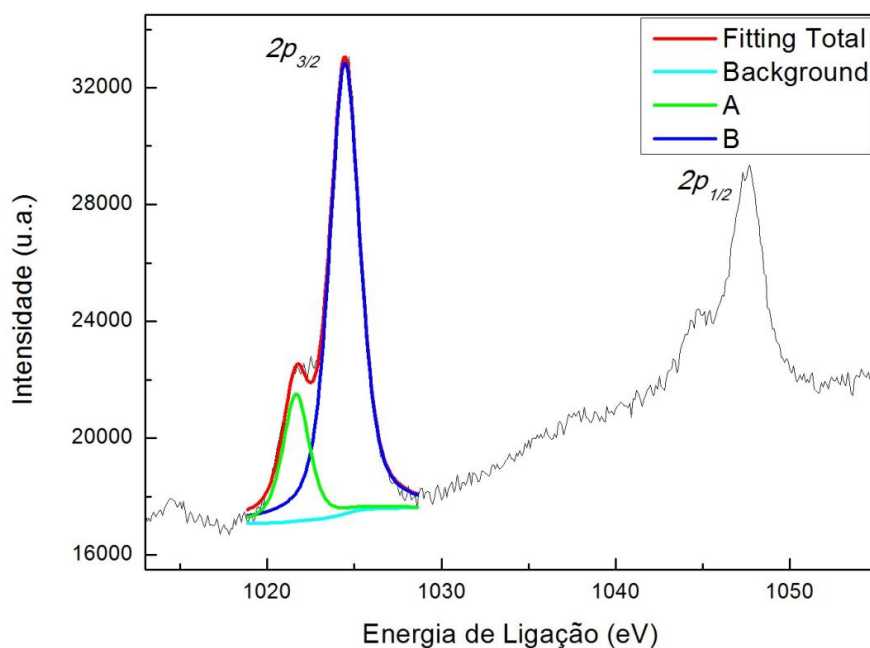


Figura 3.7: Espectro de XPS das nanopartículas de ZnS em álcool isopropílico na região do zinco 2p. A fonte de raio X utilizada para a excitação foi a Al K α (E = 1486,6 eV). Curva A: 1021,6 eV. Curva B: 1024,4 eV.

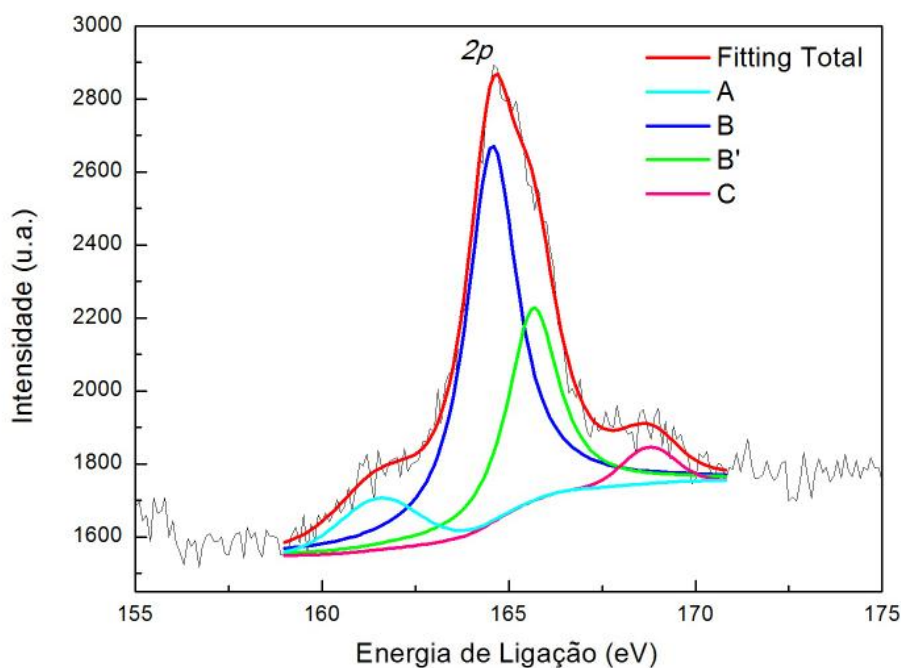


Figura 3.8: Espectro de XPS das nanopartículas de ZnS em álcool isopropílico na região do enxofre 2p. A fonte de raio X utilizada para a excitação foi a Al K α (E = 1486,6 eV). Curva A: 161,5 eV. Curva B: 164,5 eV. Curva B': 165,6 eV. Curva C: 168,7 eV.

Para investigar a estrutura cristalina da amostra, fez-se medidas de difração de raios X (XRD) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), em particular, difração de elétrons em área selecionada (SAED). A Figura 3.9 mostra o difratograma da amostra de nanopartículas de ZnS em álcool isopropílico, que foi preparada pingando a solução de nanopartículas sobre um substrato de Si(111). No difratograma, fomos capazes de indexar picos referentes à fase cúbica do ZnS, sendo que a fase hexagonal (Wurtzita) não foi observada. O difratograma também mostra o pico proibido do Si, Si(222), o qual seria proibido pelo fator de estrutura, mas aparece devido às vibrações fora de fase entre os átomos vizinhos de Si e pela hibridização nas ligações covalentes Si-Si dos orbitais sp [79]. A ampliação deste pico torna possível a identificação das linhas $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ do cobre, sendo a linha $K\alpha_1$ usada para calibrar a escala em θ .

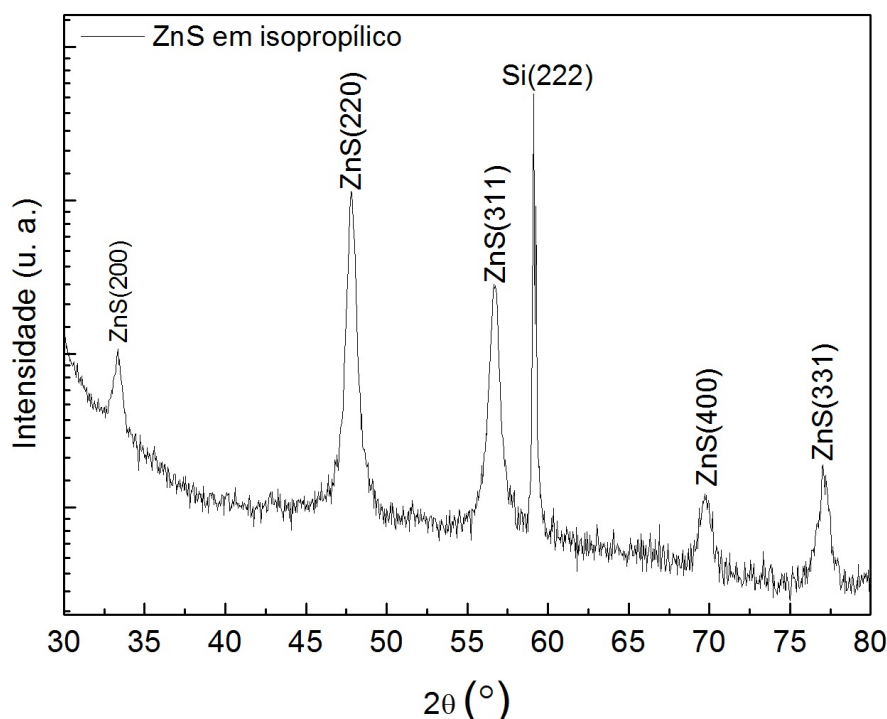


Figura 3.9: Difratograma da amostra de nanopartículas de ZnS em álcool isopropílico.

A Figura 3.10 mostra o padrão de difração em área selecionada (SAED) para esta amostra. As análises das imagens de difração deste trabalho revelaram a presença do ZnS, tanto na fase cúbica quanto na hexagonal. Para identificação dos planos foi utilizado o banco de dados do ICDD e, para os cálculos, utilizamos uma constante de câmara obtida a partir de um padrão de SAED de uma amostra policristalina de ouro. A identificação de duas fases de ZnS ocorre porque a medida é local, ou seja, o aglomerado de nanopartículas escolhido para difração em área selecionada eventualmente pode conter o ZnS em geometria hexagonal. Todavia, levando-se em consideração os dados de XRD, conclui-se que a geometria predominante na amostra é a cúbica.

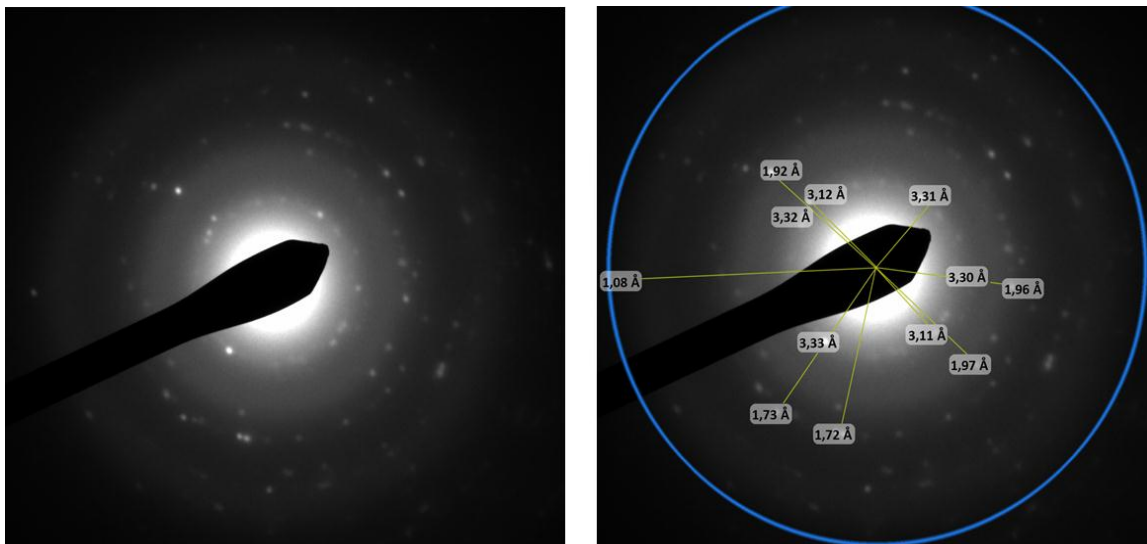


Figura 3.10: Padrão de SAED das nanopartículas de ZnS produzidas em álcool isopropílico.

A medida de difração em área selecionada também foi realizada sobre o pó de ZnS não irradiado (Figura 3.11). Por meio desta medida comprovou-se que o único composto no pó era o ZnS, também nas fases cúbica e hexagonal.

A irradiação desta suspensão foi também realizada com outros harmônicos do laser (532 nm e 1064 nm), entretanto, o efeito de aumento na fotoluminescência ocorreu apenas com a irradiação em 266 nm.

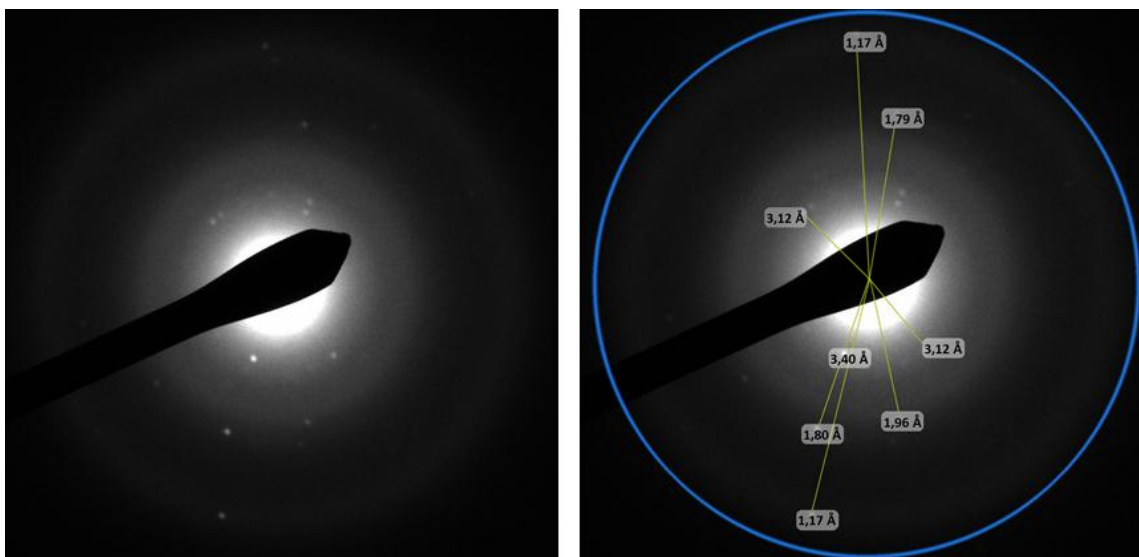


Figura 3.11: Padrão de SAED do pó microparticulado de ZnS diluído em álcool isopropílico.

3.2 Ablação a Laser do Sulfeto de Zinco em Água Bidestilada

O mesmo processo descrito para o coloide em álcool isopropílico foi também realizado usando água bidestilada. Esta alteração ocorreu tendo em vista possíveis aplicações na área da biologia e medicina, pois um composto cujo solvente é a água tem potencial de ser biocompatível. Foram mantidos os mesmos parâmetros do laser e a

mesma concentração de ZnS. Os experimentos realizados demonstraram que, para esta solução, a fotoluminescência mais intensa ocorreu quando a ablação durou 120 segundos, ou seja, 1200 tiros. Quando a amostra foi submetida a um maior tempo de irradiação, a fotoluminescência diminuiu e, além disso, as medidas de DLS indicaram um aumento do diâmetro das nanopartículas. A Figura 3.12 mostra o espectro de absorção correspondente. A absorção mais significativa ocorre na região do ultravioleta, o que está em conformidade com a literatura [6–10]. Evidentemente, de acordo com a Figura 3.12, o *gap* do coloide é tal que a região de absorção mais intensa encontra-se em comprimentos de onda menores que 200 nm, desta forma, os dados experimentais não permitem realizar uma análise dos espectros semelhante àquela feita para o coloide produzido em álcool isopropílico (vide Figura 3.5). Porém, na Figura 3.12, percebe-se uma tendência semelhante à que se observou no caso das amostras em álcool, qual seja, um aumento na absorbância que, por sua vez, pode ser atribuído ao surgimento de partículas menores (*quantum dots*) as quais são produzidas por meio da ablação via laser.

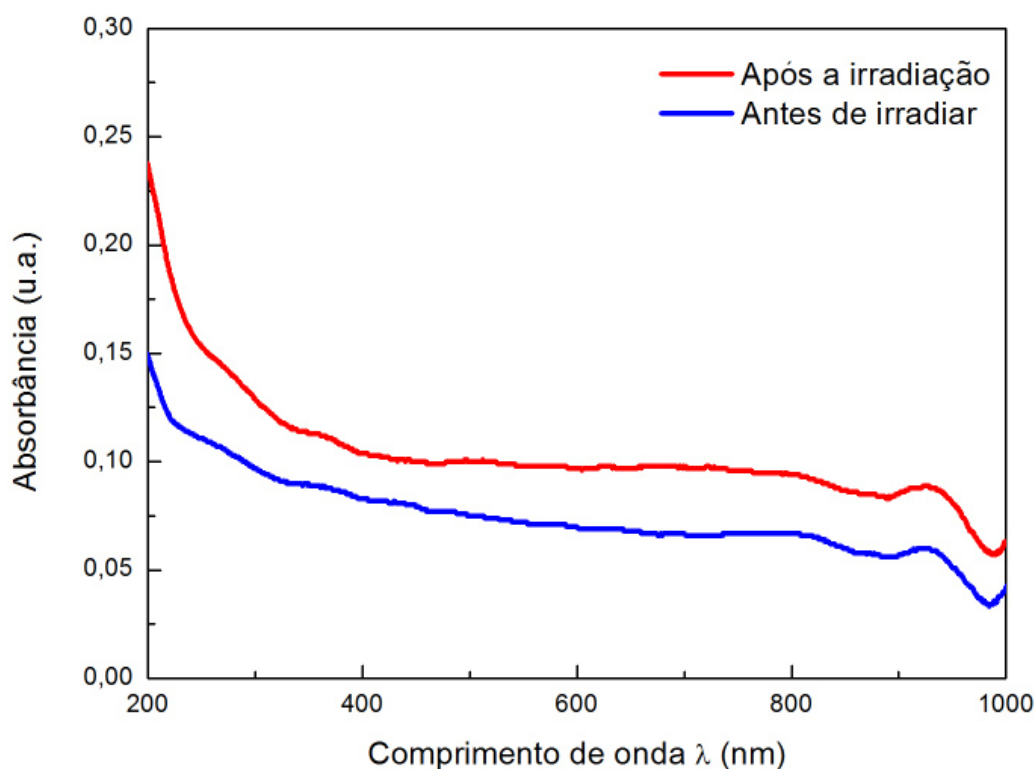


Figura 3.12: Espectros de absorção da amostra de ZnS em H₂O antes e após irradiação.

A Figura 3.13 mostra a distribuição de tamanhos obtidos a partir de dados de DLS desta amostra. Durante uma medida, após cerca de três minutos, um corpo de fundo foi formado na cubeta que continha a amostra. Este corpo de fundo é correspondente à parte do pó que não foi fragmentada. Com isto, a medida com o DLS deu-se somente na parcela da amostra que ficou na parte superior da cubeta, resultando em nanopartículas menores do que 3 nm. De fato, a maior parte das nanopartículas apresentou diâmetros entre 0,95 e 1,9 nm. Note-se que, como citado anteriormente, o limite inferior do instrumento utilizado para medição de tamanho é 0,9 nm, segundo especificações do fabricante. Aqui, da mesma maneira que no caso em que o solvente utilizado foi o álcool

ol isopropílico, fica demonstrada a possibilidade de se utilizar a técnica LASiS para a fotofragmentação da solução de ZnS, o que resulta em nanopartículas com tamanhos compatíveis com a escala que define pontos quânticos.

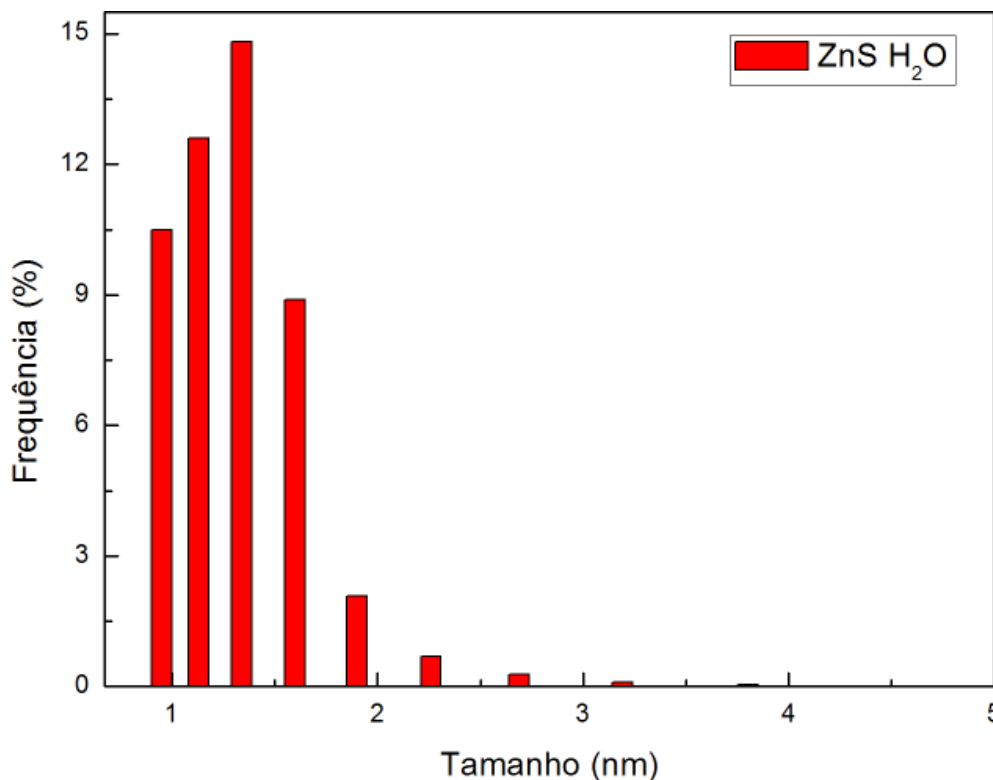


Figura 3.13: Histograma da distribuição de tamanhos das nanopartículas de ZnS em água bidestilada após irradiação com 1200 tiros, obtido a partir de dados de DLS.

Destacamos na Figura 3.14 que as medidas de fotoluminescência evidenciam uma significativa emissão no ultravioleta, entre 350 e 380 nm. Também é possível observar uma emissão no visível, muito embora sua intensidade seja menor. Pode-se dizer, em comparação com a fotoluminescência da amostra de ZnS em álcool isopropílico (Figura 3.6), que a banda mais intensa foi deslocada para uma região de menor energia (no caso, do UV para o azul). Este efeito pode ser atribuído à diferença de polaridade dos solventes [80]. A fotoluminescência desta amostra, contudo, tem vida mais curta que a amostra em álcool isopropílico, permanecendo estável por aproximadamente duas horas. Esse espectro também corresponde aos encontrados na literatura [70,71]. De fato, os dados referentes à luminescência das amostras de ZnS diluídas em água submetidas à fotofragmentação também evidenciam a síntese de *quantum dots*.

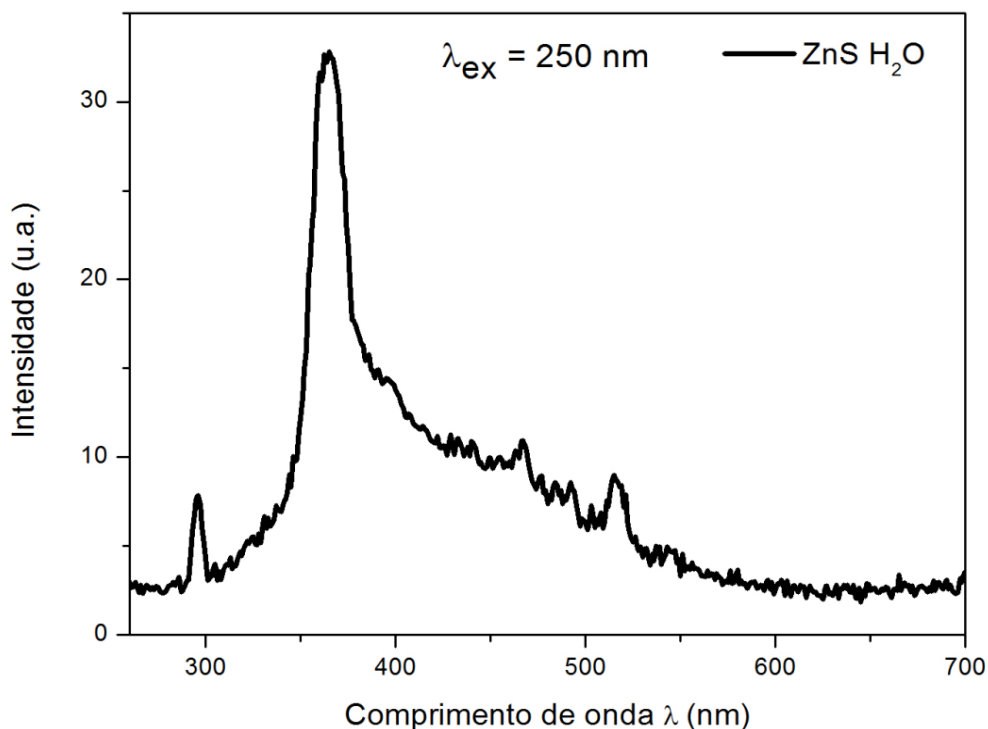


Figura 3.14: Espectro de fotoluminescência da amostra de ZnS em H₂O irradiada com 1200 tiros.

No difratograma de raios X desta amostra, apresentado na Figura 3.15, foram observados os mesmos picos presentes na amostra de ZnS em álcool isopropílico. Igualmente, a indexação dos picos revelou apenas a fase cúbica para o ZnS.

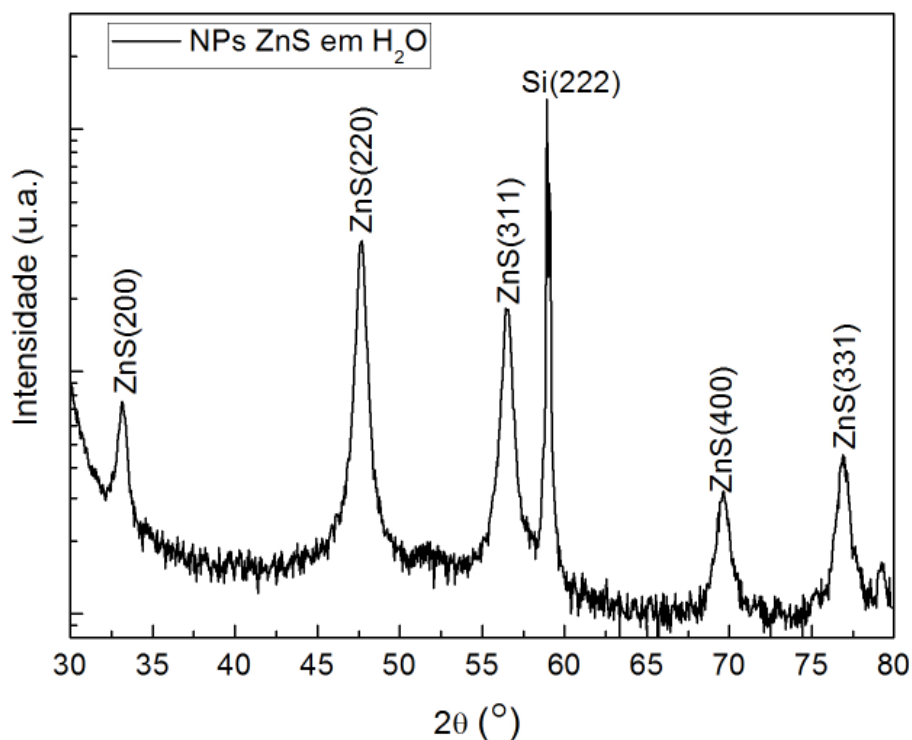


Figura 3.15: Difratograma da amostra de nanopartículas de ZnS, após irradiação, em água bidestilada.

3.3 Ablação a Laser do Sulfeto de Zinco com Nanopartículas de Prata em Álcool Isopropílico

Tendo em vista que um dos objetivos deste trabalho era a produção de estruturas fotoluminescentes com potencial de aplicação como biosensores, seria importante que a fotoluminescência ocorresse na região do visível do espectro. Além disso, uma maior estabilidade das amostras também constitui propriedade desejada. Neste sentido, os resultados que foram obtidos até aqui ainda não são satisfatórios, uma vez que apresentam uma boa fotoluminescência apenas na região do ultravioleta – e pouca na região do visível –, ademais, as amostras são estáveis por, no máximo, um dia. Portanto, buscaram-se alternativas visando a deslocar a fotoluminescência para a faixa do visível. Uma possibilidade interessante foi demonstrada por Zheng et al. [30] e Zou et al. [81] e consiste na dopagem de pontos quânticos de ZnS por íons metálicos como a prata, o níquel e o manganês, por exemplo. No caso do primeiro trabalho citado [30], foi demonstrado que uma das maneiras para obter a dopagem é via ablação a laser. De fato, em todos estes trabalhos, a dopagem dos pontos quânticos de ZnS é capaz de alterar o *gap* do ZnS, implicando em fotoemissão na região do visível.

Desta forma, este projeto de mestrado foi orientado na busca de obter a dopagem das nanopartículas de ZnS. Para isso, decidiu-se diluir o pó de ZnS em uma solução de nanopartículas de prata e, na sequência, submeter esta nova solução à irradiação do laser tendo em vista explorar as possibilidades do processo de fotofragmentação. Em uma primeira etapa, as nanopartículas de prata foram sintetizadas em álcool isopropílico. Em seguida, a solução contendo ZnS diluído no coloide de prata foi submetida à fotofragmentação, de forma semelhante ao exposto na seção 3.1. As concentrações típicas de coloides de nanopartículas de prata utilizadas neste trabalho foram de 0,05 mg/ml.

Nas Figuras 3.16 (a) e (b), as curvas em preto apresentam a ressonância de plásmon de superfície (400 nm) típica de nanopartículas de prata [82], o que confirma que as mesmas foram sintetizadas. A análise destes coloides por meio da técnica de DLS revelou um tamanho médio de 12 nm para as nanopartículas. Também nas Figuras 3.16 pode ser observado o espectro de absorção do coloide de ZnS (curvas em azul). Logo após proceder a irradiação da mistura (pó de ZnS e coloide de prata), resultou uma amostra cujo espectro de absorção está representado pela curva em vermelho da Figura 3.16 (a). Nela, pode-se observar que houve uma pequena redução na intensidade do pico, bem como um deslocamento de aproximadamente 20 nm (para a direita) do plásmon da prata. É interessante observar que esta solução não apresentou fotoluminescência detectável. Ao dar sequência aos experimentos, foi possível verificar que esta amostra, após transcorrido um período de duas horas da irradiação com o laser, teve uma significativa mudança em seu espectro de absorção. De fato, é notável que o pico referente ao plásmon da prata foi suprimido. Esta mudança pôde também ser percebida a olho nu, pois a coloração da amostra passou de acinzentada para incolor. Além disso, neste período de duas horas após a irradiação, o espectro referente à curva vermelha da Figura 3.16 (b) passou a se assemelhar àquele referente às nanopartículas de ZnS sintetizadas em álcool isopropílico. Neste sentido, destacamos o aumento dos picos entre 200 e 300 nm. A Figura 3.17 apresenta a comparação entre os espectros de fotoluminescência

da amostra contendo apenas nanopartículas de ZnS e daquela com adição das nanopartículas de prata. Conforme mencionado, esta fotoluminescência passa a ocorrer cerca de duas horas após a irradiação (fotofragmentação). Nota-se que a presença da prata causou um aumento na intensidade da fotoluminescência de aproximadamente seis vezes (em comparação com as nanopartículas de ZnS puro), tanto na região do ultravioleta quanto na região do vermelho, entre 550 e 700 nm.

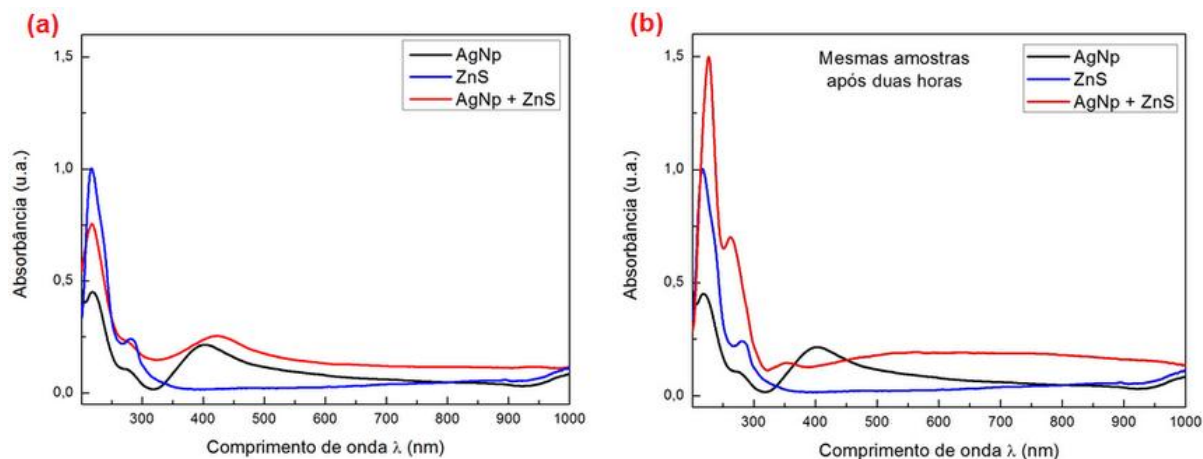


Figura 3.16: (a) Espectros de absorção UV-Vis para soluções coloidais de nanopartículas de prata (preto), da suspensão aquosa contendo ZnS (azul) e do coloide de prata com ZnS submetido à irradiação (vermelho). (b) Medidas de absorção para as mesmas amostras de (a) após se passarem duas horas. Note-se a supressão do plásmon da prata (curva vermelha) e o aumento do pico de absorção em torno de 200 nm.

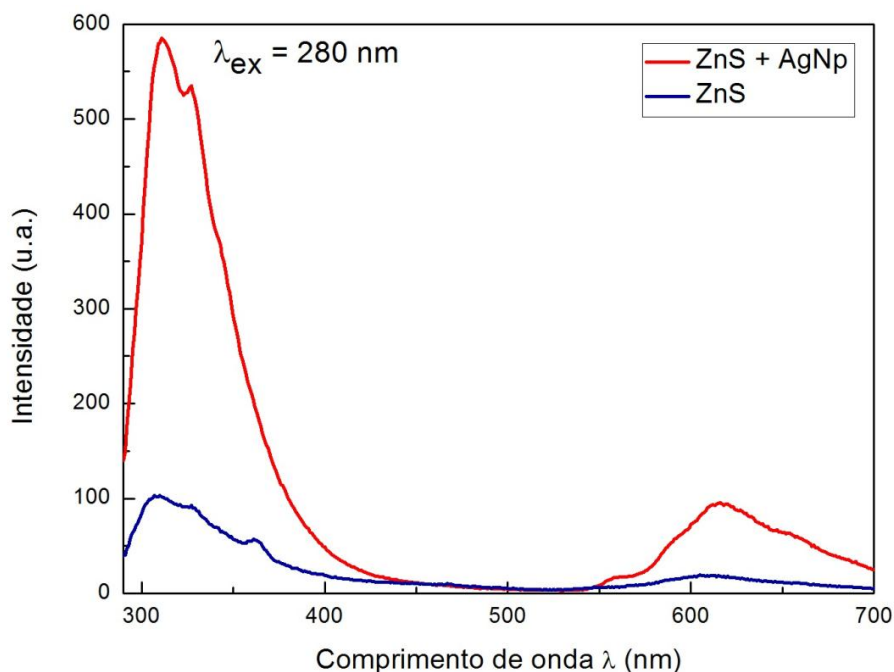


Figura 3.17: Espectros de fotoluminescência das nanopartículas de ZnS e da solução contendo nanopartículas de prata com ZnS duas horas após o processo de fotofragmentação.

A fim de investigar este notável aumento da fotoluminescência, decidiu-se, em primeiro lugar, verificar a possibilidade de ocorrer tal aumento pela interação entre os dois materiais com a simples adição do sulfeto de zinco na solução de nanopartículas de

prata, sem irradiação. Porém, o teste revelou que o referido aumento só ocorre quando há a irradiação com o laser. A ablação desta solução também foi realizada com outros harmônicos do laser (532 nm e 1064 nm), entretanto, o efeito de aumento na fotoluminescência ocorreu apenas com a irradiação em 266 nm, numa clara indicação de que a fotofragmentação é fortemente dependente da energia dos fótons usados na irradiação. Outra observação digna de nota é que a combinação entre a prata e o ZnS também aumentou a estabilidade da amostra, de modo que o fenômeno de fotoluminescência pôde ser verificado em experimentos realizados dois meses depois da síntese inicial.

Na tentativa de aprofundar a investigação dos fenômenos mencionados anteriormente, resolvemos verificar se o tamanho das nanopartículas de prata teria alguma influência na interação com o sulfeto de zinco e, por consequência, sobre a fotoluminescência. Nesse sentido, foi sintetizada uma nova solução com nanopartículas de 35 nm de tamanho médio. Devido às particularidades da interação do laser com o álcool isopropílico, neste solvente não foi possível produzir nanopartículas de prata com pouca variação de tamanho e de menor tamanho.

Na Figura 3.18 são mostrados os gráficos de fotoluminescência das duas amostras (contendo ZnS e nanopartículas de prata com diferentes tamanhos) após a irradiação. Nela, está claro que a solução com nanopartículas de prata cujo diâmetro médio é menor (12 nm) apresenta maior fotoluminescência. Estes resultados sugerem que o aumento da fotoluminescência possa estar de alguma forma relacionado a efeitos de aumento de campo local, os quais são mais pronunciados na presença de nanopartículas com diâmetros menores e que, assim, poderiam intensificar a luminescência [83,84].

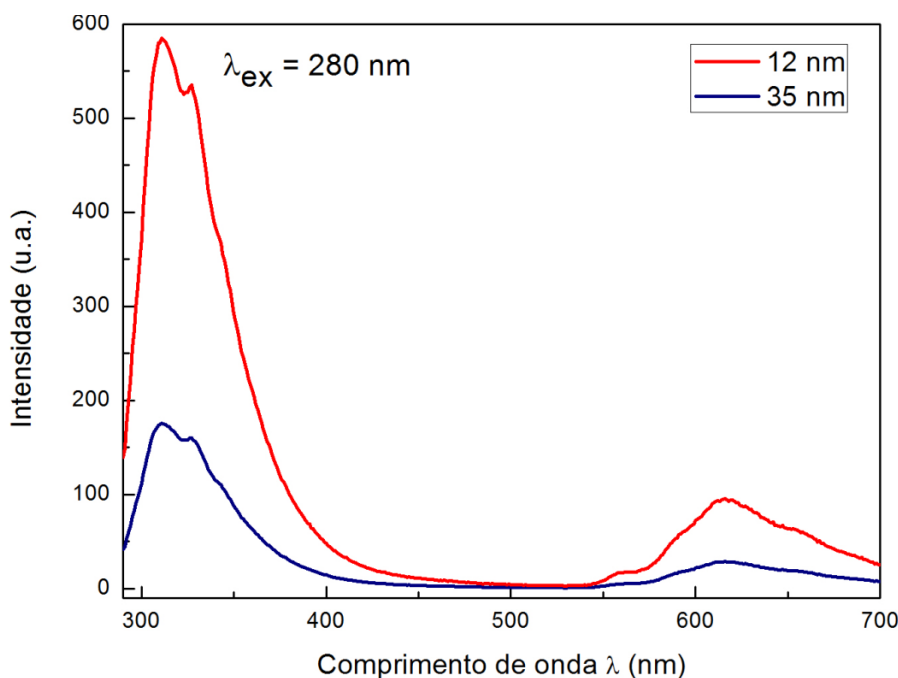


Figura 3.18: Influência do tamanho das nanopartículas na fotoluminescência da amostra de ZnS com prata em álcool isopropílico. Curva em vermelho: ZnS diluído em coloide com nanopartículas de prata com tamanho médio de 12 nm, após irradiação. Curva em azul: as nanopartículas de prata, neste caso, apresentavam tamanho médio de 35 nm.

Para estas amostras também tentou-se medir espectros com a técnica de XPS. Nas medidas observou-se apenas um intenso sinal do carbono $1s$ e de oxigênio. O equipamento não foi capaz de detectar enxofre, zinco ou prata. Isso indica que a superfície das nanopartículas ficou recoberta por carbono ou compostos de carbono, proveniente do álcool isopropílico (C_3H_8O). Viu-se, pelos espectros de absorção UV-Vis, que a adição de nanopartículas de prata aumenta muito a absorção de luz na região do ultravioleta. Como o laser utilizado na reirradiação opera na faixa do ultravioleta ($\lambda = 266$ nm), a energia depositada na solução é muito grande, o que pode promover uma polimerização capaz de gerar cadeias de carbono amorfo. Segundo esta hipótese, este carbono envolveria as nanopartículas de prata e ZnS e obstruiria o sinal destes compostos na medida de XPS.

Na Figura 3.19 podem ser observadas imagens de microscopia eletrônica de transmissão, nas quais é visível a presença de nanopartículas aproximadamente esféricas e com pequenos diâmetros, muito menores que 20 nm. Tendo em vista a diferença de número atômico, espera-se que o contraste seja significativamente maior para a prata, em comparação aos outros elementos presentes. Levando-se em consideração que nas medidas de XPS foi medido apenas um pico intenso do carbono, por uma imagem como a apresentada em 3.19 (b) poder-se-ia concluir que as nanopartículas de prata estariam envoltas por cadeias de carbono.

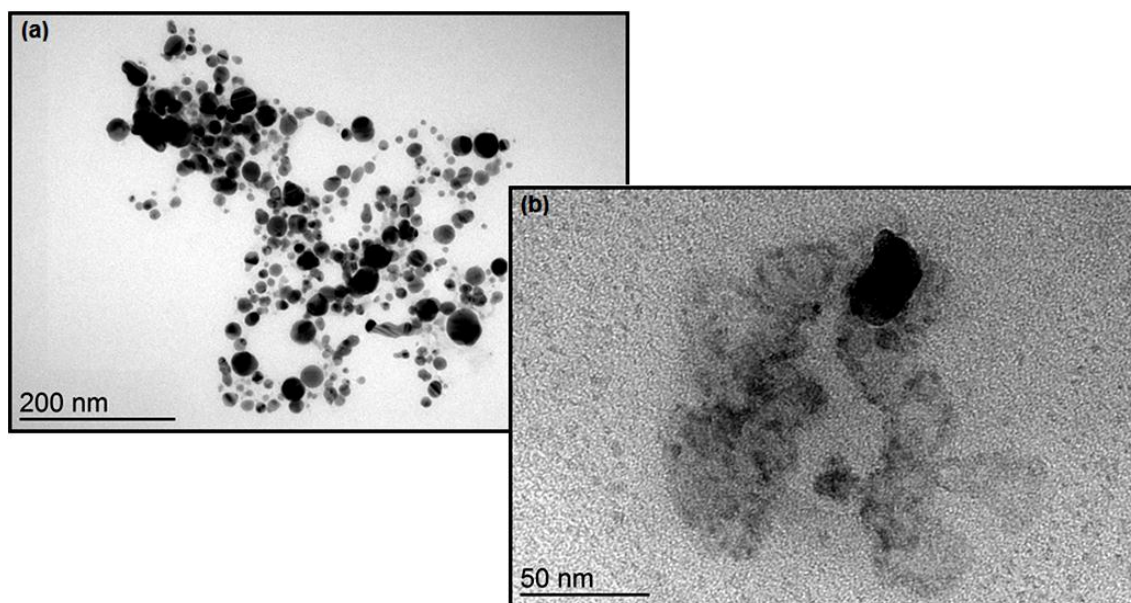


Figura 3.19: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de prata em álcool isopropílico com ZnS, após a irradiação. Ampliação: (a) 30 kX, (b) 120 kX.

Ainda sobre as amostras produzidas a partir da irradiação da suspensão contendo ZnS diluído no coloide de prata, foram realizadas medidas de difração de raios X (XRD). A Figura 3.20 mostra o difratograma da amostra, no qual foi possível identificar, além dos mesmos picos da amostra de ZnS em isopropílico, picos referentes à prata.

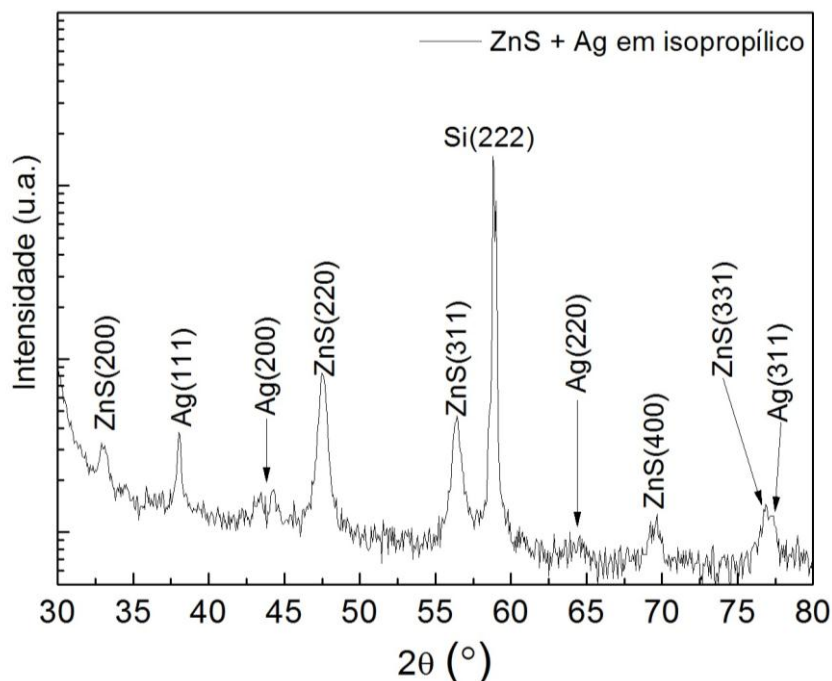


Figura 3.20: Difratoograma da amostra de nanopartículas de prata com ZnS em álcool isopropílico.

A Figura 3.21, por sua vez, mostra o padrão de difração em área selecionada. A partir deste padrão de difração, é possível inferir várias fases presentes na amostra, tais como: Ag_2S , AgZn , ZnS e Ag . Vê-se, portanto, que a prata interage fortemente com o sulfeto de zinco sob a irradiação do laser.

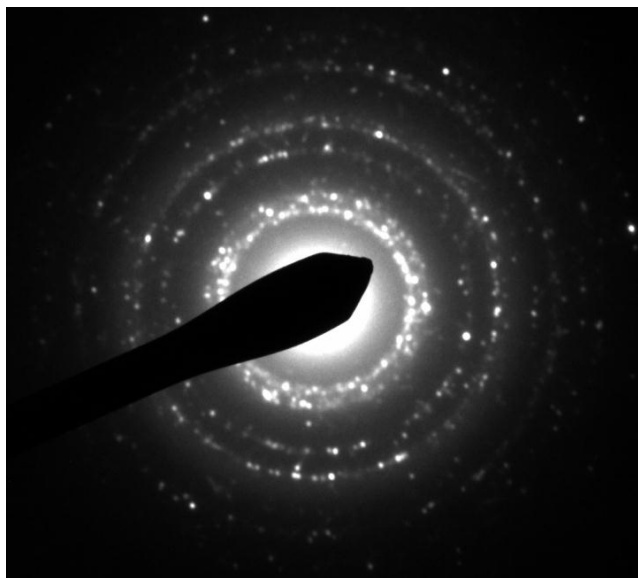


Figura 3.21: Padrão de SAED da amostra de ZnS com prata em álcool isopropílico.

Para quantificar a luminescência desta amostra em relação a outras substâncias fotoemissoras, utilizou-se o conceito de rendimento quântico. Os dados são calculados de acordo com a equação 2.15, conforme descrito na seção 2.3.3. Tanto a amostra quanto o corante foram excitados com radiação de comprimento de onda 280 nm. Na Tabela 3.1, “A” indica o valor máximo da banda de absorção, $\int I$ é a integral calculada

sobre o espectro de fotoluminescência e Φ_F o rendimento quântico. O rendimento quântico determinado para esta amostra é de 43%.

Tabela 3.1: Dados obtidos para o cálculo de rendimento quântico para a amostra de prata com ZnS em álcool isopropílico.

	A(u.a.)	$\int I(u.a.)$	$\Phi_F(\%)$
Ag com ZnS em álcool isopropílico	0,125	1811,61	43
9,10-difenilantraceno	1,509	45758,77	88*

*Valor obtido da literatura [85]. “A” refere-se ao pico de intensidade da banda de absorbância, $\int I$ é a integral do espectro de fotoluminescência e $\Phi_F(\%)$ é rendimento quântico

3.4 Ablação a Laser do Sulfeto de Zinco com Nanopartículas de Prata em Água Bidestilada

Também investigou-se o que acontece quando a solução de nanopartículas de prata é sintetizada em água bidestilada. Para tanto, 1 mg de ZnS foi adicionado a 10 mL de um coloide de prata com nanopartículas com aproximadamente 9 nm de diâmetro médio, e a amostra foi irradiada pelo laser de ultravioleta durante 120 segundos. Não ocorreu nenhuma mudança significativa no espectro de absorção e a amostra não se tornou luminescente. Para verificar o que acontecia quando a solução era irradiada por mais tempo, a mesma foi submetida a uma irradiação com 3000 tiros.

A Figura 3.22 (a) mostra os espectros de absorção UV-Vis logo após a irradiação. Comparando-se a intensidade da banda de absorção das nanopartículas de prata com aquela da amostra contendo ZnS diluído no coloide de prata (após a irradiação), pode-se notar uma diminuição do plásmon em torno de 400 nm. Porém, após transcorridas três horas, esta redução é mais substancial. Este fenômeno é similar ao que foi observado quando o solvente utilizado foi o álcool isopropílico (vide Figura 3.16).

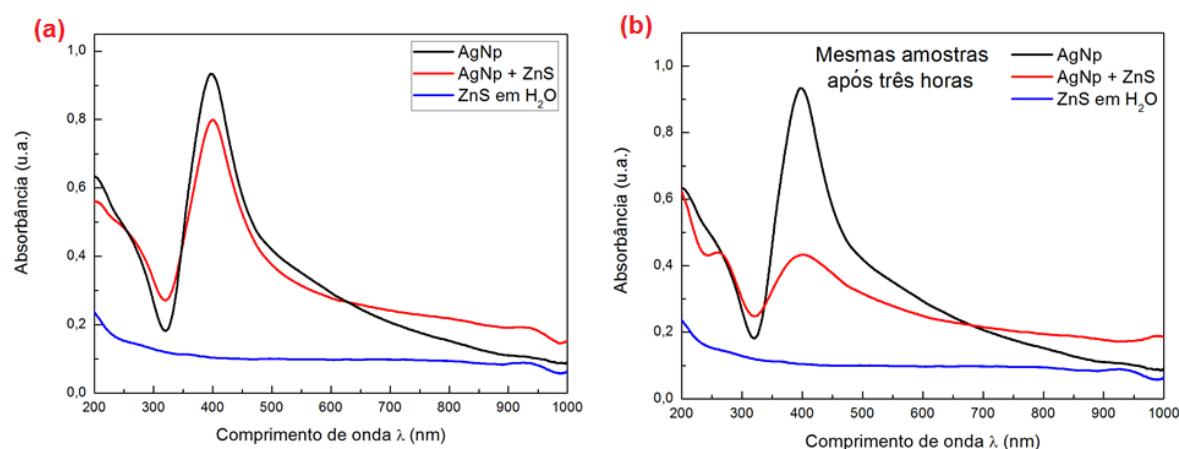


Figura 3.22: (a) Espectro de absorção UV-Vis do coloide de prata (preto), da solução de nanopartículas de prata com ZnS em água bidestilada logo após a irradiação (azul) e do ZnS diluído em água (vermelho). (b) Medidas de absorção para as mesmas amostras após a passagem de três horas.

De fato, o efeito que se observa na Figura 3.22 é semelhante àquele que foi descrito para as amostras sintetizadas em álcool isopropílico. Contudo, quando a água é utilizada como solvente, a fotofragmentação do pó de ZnS diluído no coloide de prata pelo laser de $\lambda = 266$ nm resulta num impressionante efeito de luminescência azul, que é visível a olho nu (vide Figura 3.23). Além disso, a amostra apresenta fotoluminescência mesmo quando excitada por aproximadamente quatro semanas após a síntese, sendo, portanto, muito mais estável que as amostras semelhantes sintetizadas sem a presença da prata.

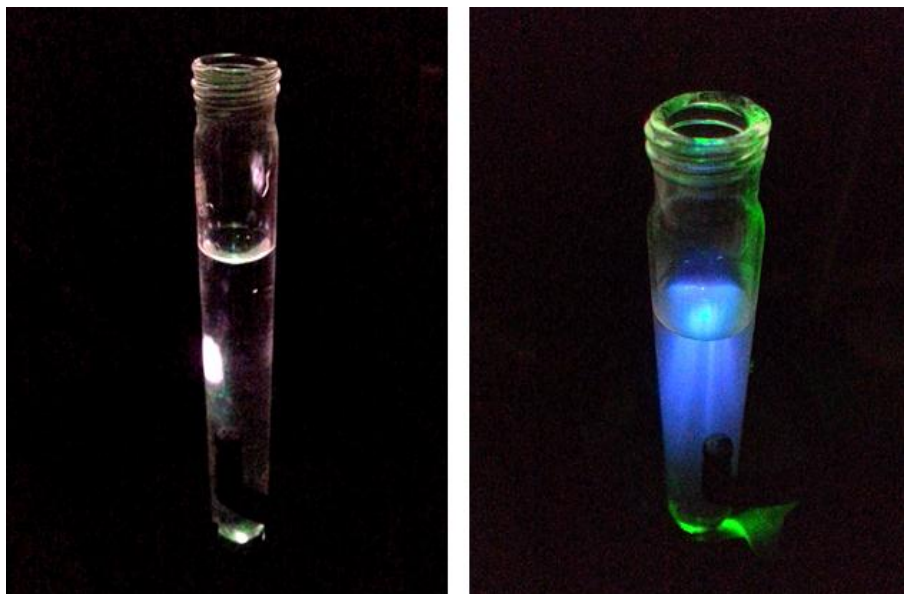


Figura 3.23: Comparação entre as fotoluminescências da água bidestilada (lado esquerdo) e da amostra de ZnS com prata, após fotofragmentação (lado direito), quando excitadas pelo laser de 266 nm.

Realmente, esta amostra apresenta notável luminescência visível a olho nu. Na Figura 3.24, pode-se observar uma imagem em que se destaca a cor azul do coloide. Esta fotografia foi obtida ao abrir parte do tampo superior do equipamento utilizado para investigar a fotoluminescência. O comprimento de onda de excitação utilizado foi 300 nm.



Figura 3.24: Detalhe da fotoluminescência, visível a olho nu, da amostra de ZnS diluída em coloide de prata (em água bidestilada) e submetida à fotofragmentação.

A Figura 3.25 mostra medidas de fotoluminescência comparando as nanopartículas de prata, sulfeto de zinco e sulfeto de zinco com NP de prata. Pode-se notar quantitativamente, neste gráfico, que a irradiação da amostra de prata com sulfeto de zinco provoca um expressivo aumento na fotoluminescência, fazendo com que a emissão na região do azul se torne muito significativa.

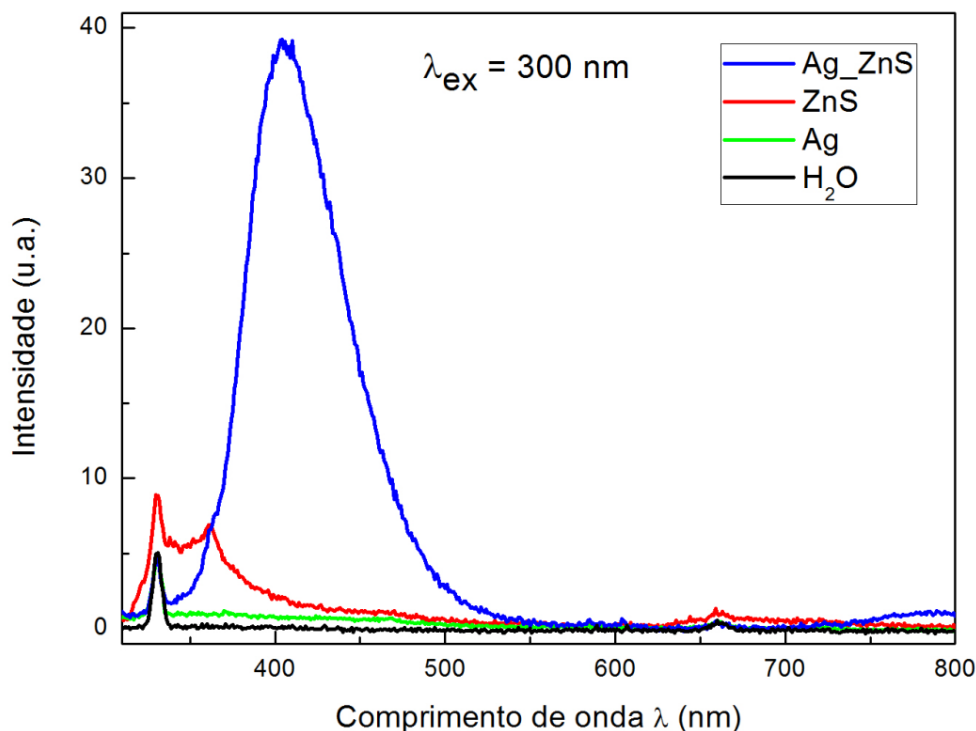


Figura 3.25: Comparação da emissão das nanopartículas de ZnS, das nanopartículas de prata, da água bidestilada e a solução contendo nanopartículas de prata com ZnS.

Novamente, neste caso, foram realizados experimentos variando o tamanho médio das nanopartículas de prata. Em água bidestilada, com o aumento da potência do laser, pôde-se sintetizar nanopartículas de prata com diâmetro médio de 1,5 nm, menor do que aquelas produzidas em álcool. A comparação entre as fotoluminescências é apresentada no gráfico da Figura 3.26. Neste caso, a curva em azul, referente às nanopartículas de diâmetro médio de 9 nm, apresenta maior luminescência. A curva em vermelho, por sua vez, diz respeito às nanopartículas com 1,5 nm de diâmetro médio. Neste caso, contrariamente ao que fora observado nos experimentos envolvendo o álcool isopropílico, são as nanopartículas de diâmetro maior que induzem o aumento da fotoluminescência. Este resultado, por sua vez, não corrobora a hipótese de que seria um efeito de aumento de campo elétrico local o responsável pelo referido aumento na luminescência. Sendo assim, faz-se necessário levantar outras hipóteses. Neste sentido, outra possibilidade que permitiria compreender o efeito da presença das nanopartículas de prata para o aumento da fotoluminescência poderia estar relacionada a um processo semelhante à dopagem, no sentido que a prata atuaria enquanto doador de portadores de carga (elétrons) ao ZnS. Desta forma, deveria haver alguma espécie de ligação química entre o ZnS e a prata, o que explicaria a supressão do plásmon observada tanto no caso da sín-

tese em água, quanto em álcool isopropílico. Além disso, caso houvesse a doação de elétron da prata para o ZnS, isto também serviria para modificar a estrutura de níveis de energia do ZnS, provocando uma diminuição do *gap*, o que seria análogo ao efeito clássico de dopagem [3]. Além disso, esta ligação química poderia ser mediada por uma atração eletrostática: as nanopartículas de prata, carregadas negativamente atrairiam por interação dipolar aquelas de ZnS que, assim, ficariam ligadas à superfície da prata [86]. De fato, medidas de potencial zeta realizadas para as nanopartículas de prata sintetizadas em água bidestilada indicam potenciais zeta negativos, com magnitude da ordem de 30 mV. Essa medida é um indicador da magnitude da interação eletrostática das cargas das nanopartículas em solução. Aquela atração ocorreria gradativamente, o que explicaria o fato de que o processo que conduz à luminescência observada acontece após algumas horas.

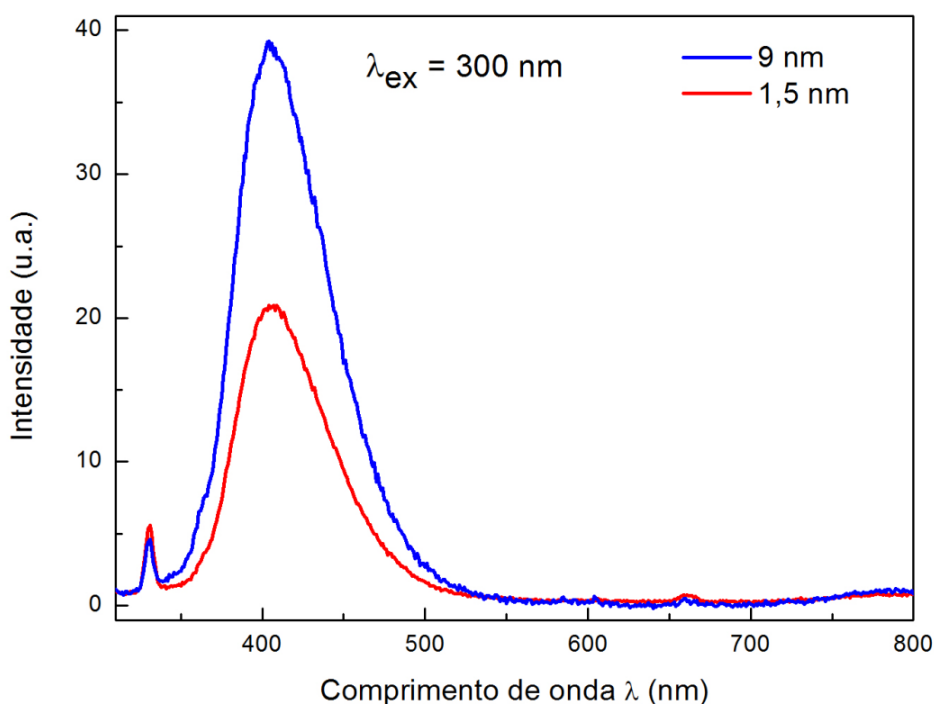


Figura 3.26: Influência do tamanho das nanopartículas de prata na fotoluminescência da amostra de ZnS com prata em água bidestilada.

Tendo em vista as observações realizadas acima, faz-se importante obter imagens de microscopia eletrônica das amostras. Na Figura 3.27 são apresentadas algumas imagens de TEM para a solução sintetizada a partir das nanopartículas de prata em água. Nota-se a presença de um revestimento ao redor das nanopartículas - vide Figura 3.27 (b). Uma possível hipótese seria haver uma estrutura do tipo *core-shell*, em que o ZnS estaria recobrendo a prata, o que corrobora a ideia de ligação química / dopagem abordada nos parágrafos anteriores. Outra possibilidade estaria associada ao fato de que, como estas nanopartículas foram sintetizadas em água, pela diferença de número atômico, então, seria plausível supor que as nanopartículas de prata estivessem sendo revestidas por algum óxido, como, por exemplo, o ZnO. Neste caso, também haveria

uma estrutura do tipo *core-shell*, mas seria um óxido a recobrir as nanopartículas de prata.

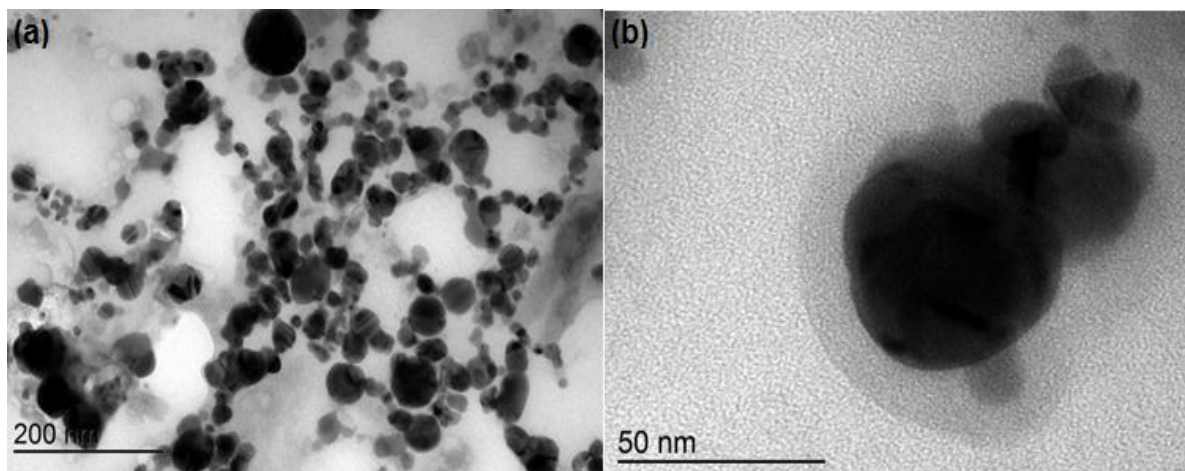


Figura 3.27: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do coloide irradiado contendo ZnS e nanopartículas de prata em água bidestilada. Ampliação: (a) 30 kX, (b) 150 kX.

A Figura 3.28 mostra o difratograma (XRD) da amostra, no qual identificaram-se picos referentes ao ZnS em geometria cúbica, e também picos da prata metálica e do óxido de zinco (ZnO), demonstrando que, em água bidestilada, parcela do zinco presente na amostra sofreu oxidação. Esta seria uma evidência a corroborar a hipótese da formação de estruturas *core-shell* de ZnO e Ag.

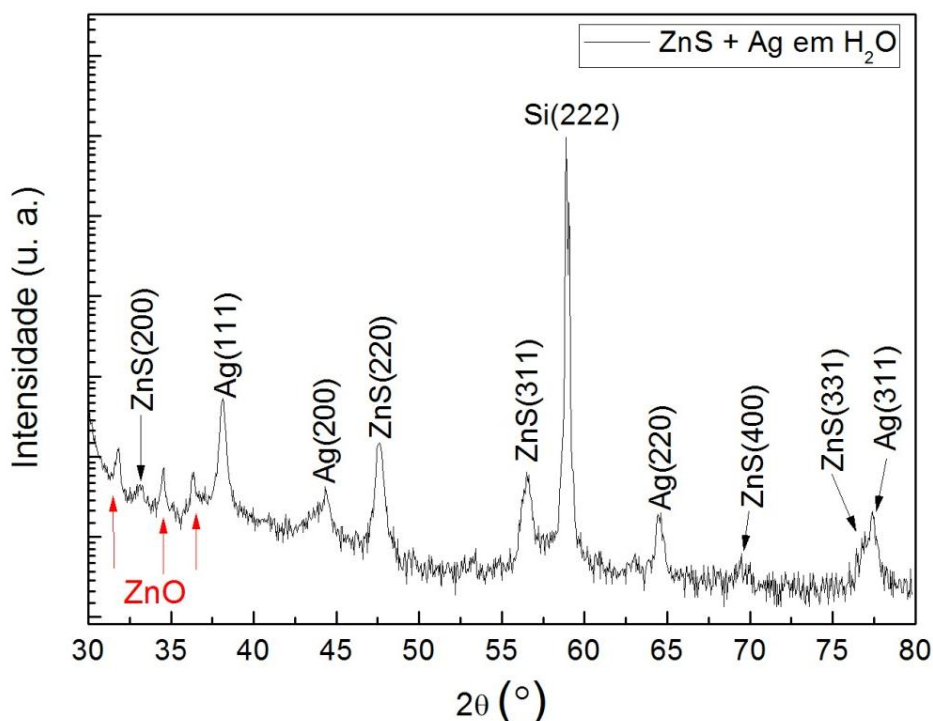


Figura 3.28: Difratograma da amostra de nanopartículas de prata com ZnS em água bidestilada.

O padrão de difração em área selecionada (SAED) desta amostra é apresentado na Figura 3.29. Há indícios da presença de vários compostos na amostra, pelo padrão de

difração, tais como: Ag_2S , Ag_2SO_4 , AgZn , Ag , ZnS e, inclusive, ZnO . Claramente, a prata reage com o ZnS quando a solução é irradiada pelo laser.

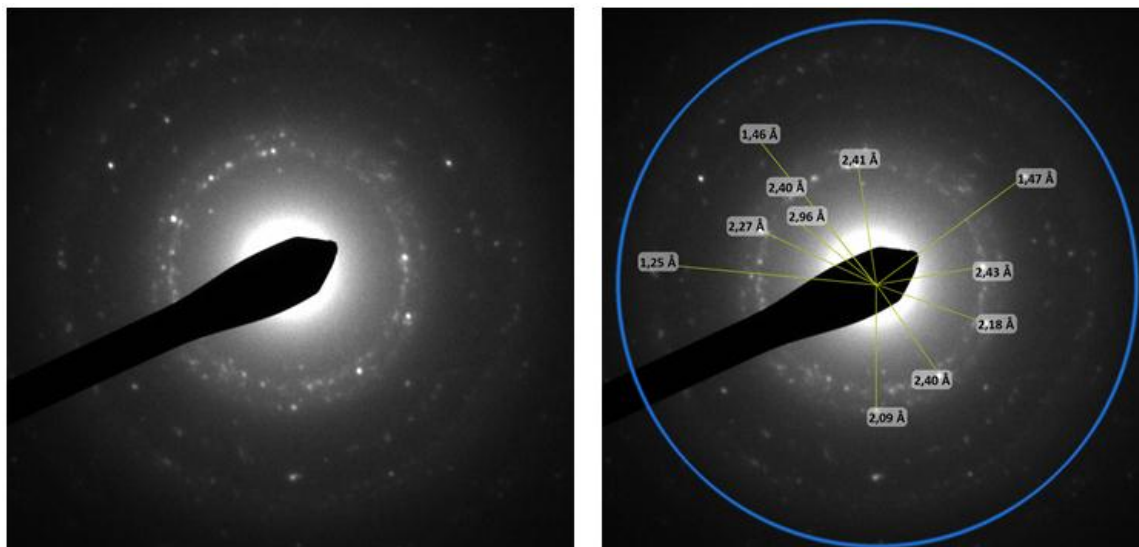


Figura 3.29: Padrão de SAED da solução de nanopartículas de prata com ZnS em água bidestilada.

As medidas de XPS para esta amostra são mostradas nas Figuras 3.30 a 3.32. A primeira figura traz a medida na região do $\text{Zn } 2p$. É fácil distinguir os picos referentes aos estados $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$. Porém, ao contrário da amostra produzida em álcool isopropílico e sem prata, o melhor ajuste para a região $2p_{3/2}$ inclui apenas um pico, o qual possui centróide em 1021,8 eV (Figura 3.30). Esta energia de ligação é compatível com o zinco ligado ao enxofre em ZnS ou oxigênio em ZnO .

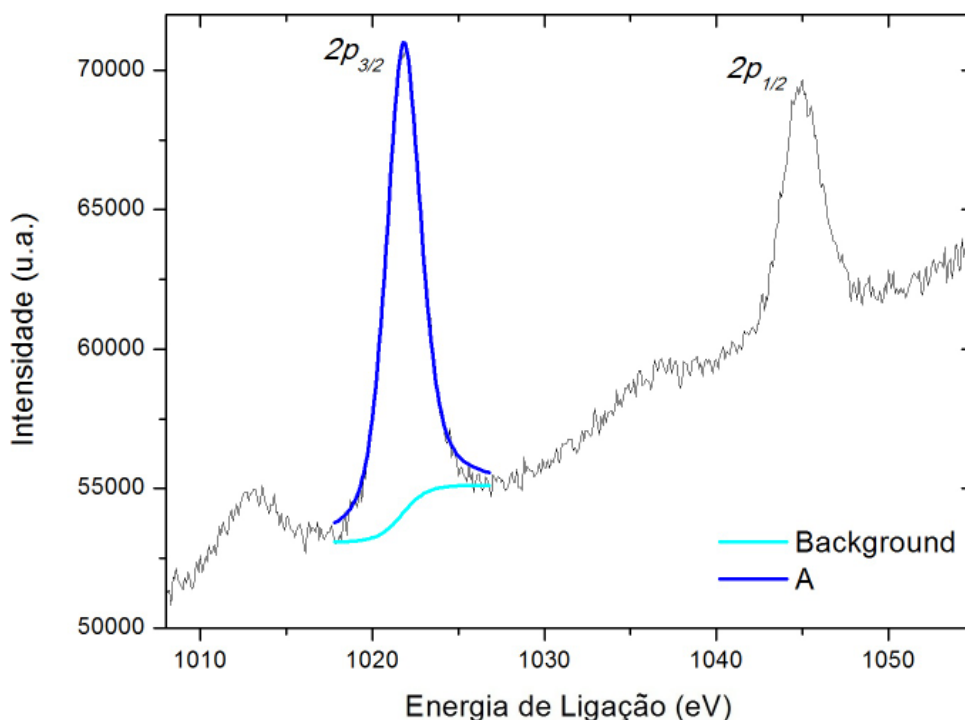


Figura 3.30: Espectro de XPS das nanopartículas de ZnS com prata em H_2O na região do Zinco $2p$. Curva A: 1021,8 eV.

A medida na região do enxofre $2p$ é mostrada na Figura 3.31. O ajuste considerando as componentes $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ resultou em centróides em 168 eV e 169,2 eV, respectivamente. Estas energias de ligação estão de acordo com sulfatos de enxofre (SO_4). Caso o enxofre estivesse ligado com o Zinco para formar ZnS , deveríamos observar um pico em torno de 161 eV.

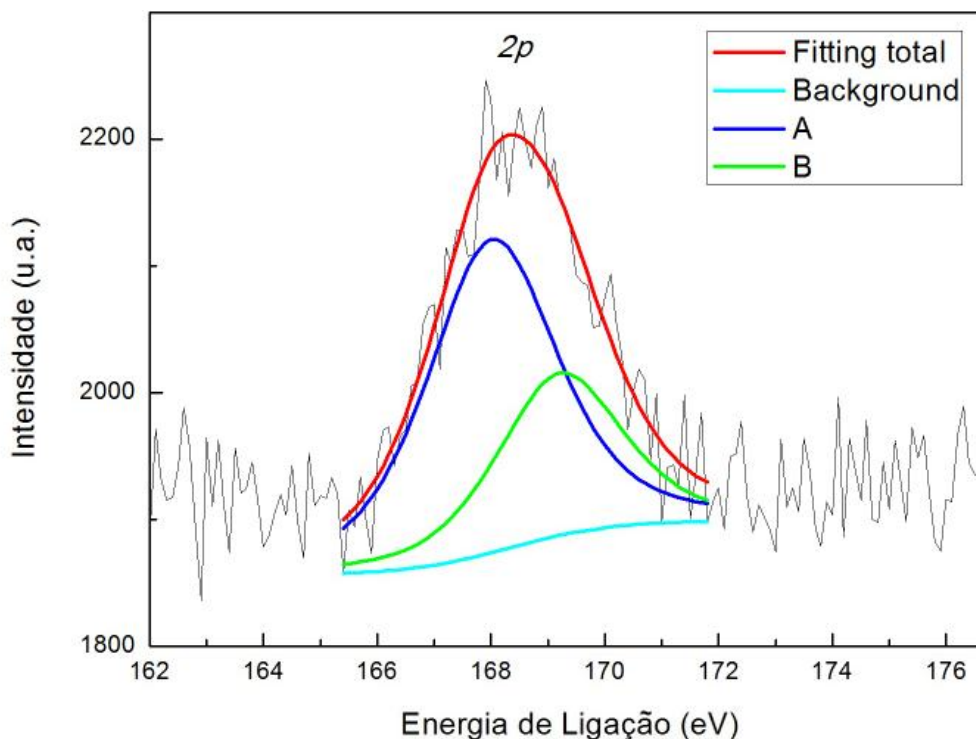


Figura 3.31: Espectro de XPS das nanopartículas de ZnS com prata em H_2O na região do enxofre $2p$.
Curva A: 168 eV. Curva B: 169,2 eV.

O ajuste na região da prata $3d_{5/2}$ pode ser realizado com apenas um pico (vide Figura 3.32). O centroide obtido pelo ajuste está em 368 eV. Sabe-se que o pico da prata $3d_{5/2}$ desloca muito pouco em relação à prata pura (Ag^0) quando ela forma compostos com outros elementos. A energia de ligação encontrada pode indicar que a prata se liga ao enxofre para formar Ag_2S . Porém, o enxofre deveria ter uma energia de ligação em torno de 161 eV, algo que não é observado. O valor de 368 eV também pode ser associado ao sulfato de prata (Ag_2SO_4) [87] e, neste caso, a posição do enxofre está de acordo. Sendo assim, pode-se sugerir que existe a formação de um sulfato de prata na superfície da amostra.

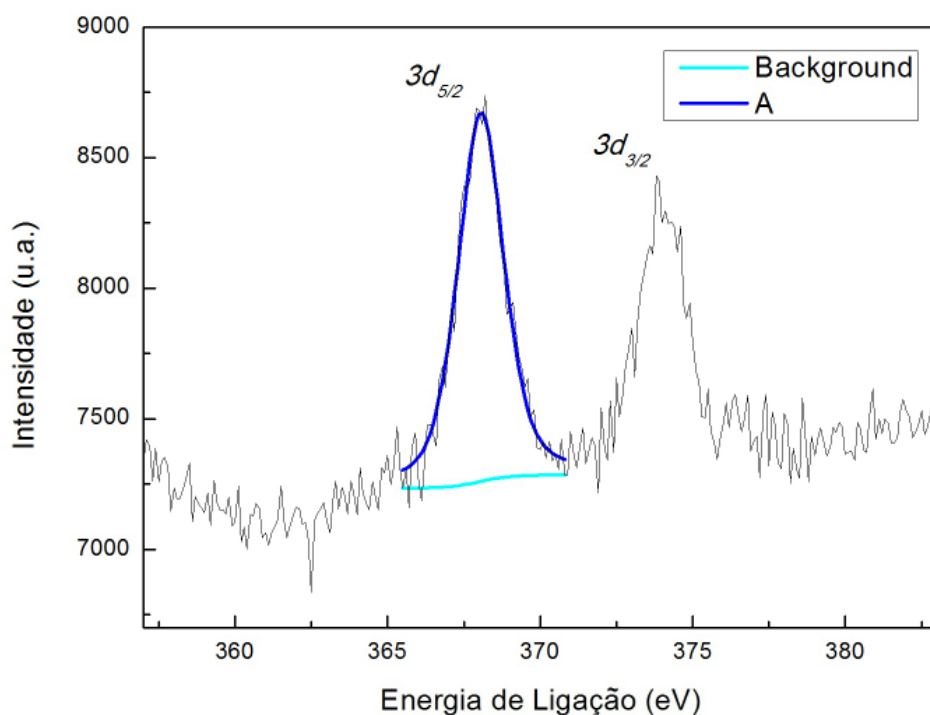


Figura 3.32: Espectros de XPS da amostra de nanopartículas de prata com ZnS em H₂O na região da prata 3d. Curva A: 368,0 eV.

Dando prosseguimento ao trabalho de caracterização, com as medidas de fotoluminescência foram realizados cálculos de rendimento quântico. A análise foi realizada com os mesmos parâmetros da Seção 3.3, com a exceção da excitação: tanto a amostra quanto o corante foram excitados com 300 nm. Na Tabela 3.2 está o valor calculado para o rendimento quântico. Nesta amostra, o valor calculado para o rendimento quântico foi 22%, que corresponde a aproximadamente metade do valor encontrado para o zinco com adição de prata em álcool isopropílico.

Tabela 3.2: Dados obtidos para o cálculo de rendimento quântico para a amostra de prata com ZnS em H₂O.

	A (u.a.)	$\int I$ (u.a.)	Φ_F (%)
Nanopartículas de prata com ZnS em água bidestilada	0,085	395,57	22
9,10-difenilantraceno	1,509	15121,44	88*

*Valores obtidos da literatura [85]. “A” refere-se ao pico de intensidade da banda de absorbância, $\int I$ é a integral do espectro de fotoluminescência e Φ_F (%) é rendimento quântico

Capítulo 4

Discussões

Neste trabalho, foi possível demonstrar ser factível a produção de nanopartículas de ZnS, a partir de uma solução contendo o pó comercial deste material, em álcool isopropílico e em água, via ablação a laser. Por meio de medidas de UV-Vis, observamos mudanças na absorbância do coloide, conforme era irradiado pelo laser de 266 nm. Estas mudanças estão em acordo com a redução de tamanho das partículas do pó comercial e a efetiva síntese de nanopartículas. Isto também é compatível com efeitos de confinamento quântico nessas nanopartículas sintetizadas. De fato, os espectros (Figura 3.5) são semelhantes aos espectros de pontos quânticos de ZnS encontrados na literatura. De acordo com os dados de DLS (Figura 3.3), pode-se confirmar que parte do material irradiado corresponde a nanopartículas com diâmetros médios menores que 10 nm, incluindo partículas com tamanhos da ordem de 1 nm. Esta redução de tamanho também foi confirmada por meio de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 3.4); esta técnica ainda permitiu determinar que as nanopartículas têm formato aproximadamente esférico. Sabe-se que o efeito de confinamento quântico e as sobreposições dos orbitais são máximos quando o tamanho da nanopartícula é próximo ao raio de Bohr. Para o caso do ZnS em geometria cúbica, este parâmetro é da ordem de ~2,5 nm [74,78,88,89]. Assim sendo, parcela significativa das nanopartículas sintetizadas pode ser considerada pontos quânticos.

As medidas da Figura 3.6, por sua vez, correspondem a variações na fotoluminescência das amostras, segundo o número de tiros a que o coloide foi submetido. Estas também são compatíveis com a produção de pontos quânticos de ZnS, no sentido em que fica evidente o aumento da luminescência, correspondente ao surgimento de partículas pequenas, o que também encontra suporte na literatura. Estes espectros são caracterizados por uma pronunciada emissão de luz que ocorre na região do ultravioleta, que é, igualmente, uma característica dos pontos quânticos de ZnS. As amostras sintetizadas inicialmente em álcool isopropílico apresentaram luminescência quando a excitação ocorria dentro do intervalo de um dia, após a síntese.

Em uma segunda etapa, nanopartículas de ZnS foram produzidas em água bidestilada. A redução de tamanho também foi confirmada por meio de medidas de UV-Vis, DLS e fotoluminescência (vide Figuras 3.12, 3.13 e 3.14). A fotoluminescência destas amostras é um resultado importante quando se pensa em aplicações em áreas como biologia e medicina, uma vez que compostos sintetizados em água tem maior potencial de

serem biocompatíveis. Estas amostras sintetizadas em água apresentaram fotoluminescência quando a excitação ocorria dentro do intervalo de quatro horas, após a síntese.

Nos experimentos em que se dissolveu o pó de ZnS em coloides de prata, a suspensão obtida foi também irradiada, visando à fotofragmentação. Num primeiro momento, a irradiação ocorreu com nanopartículas de prata em álcool isopropílico. No espectro de UV-Vis, Figura 3.16, pode-se notar que, após duas horas da irradiação, houve um aumento da intensidade da absorção na região do ultravioleta e a supressão do plásmon da prata em 400 nm. Detectamos que esta mudança no espectro corresponde ao surgimento de uma fotoluminescência significativa. De fato, a luminescência da amostra aumentou cerca de seis vezes, em relação ao coloide que não continha prata.

A supressão do plásmon da prata é indicativa de que o pó de ZnS reagiu com a prata, o que também pode ser associado ao aumento da absorbância. A reação química entre os dois materiais foi confirmada pela medida de SAED, na qual ligas de prata com enxofre e zinco puderam ser observadas (vide Figuras 3.17 e 3.22). Nos experimentos, foi constatado que a interação entre o ZnS e o coloide de prata aumentou a estabilidade das amostras fotoluminescentes para, aproximadamente, dois meses.

Para quantificar a emissão da amostra produzida a partir do ZnS com nanopartículas de prata em álcool isopropílico foram realizadas medidas de rendimento quântico. O valor calculado foi de 43 %. Como substância padrão foi utilizado o corante (9-10 difenilantraceno), diluído em álcool etílico, que apresenta rendimento quântico de 88%. Para efeito de comparação, podem ser citados materiais conhecidos por possuir um alto rendimento quântico, tal como a fluoresceína, cujo rendimento quântico é de 79% quando dissolvida em NaOH [90], e a rodamina 101, que diluída em uma solução de etanol com HCl a 0,01%, apresenta 100% de rendimento quântico [91]. Dado que as amostras sintetizadas, do ponto de vista do tamanho médio das nanopartículas, são polidispersas e que, no caso do ZnS, o raio de Bohr do éxciton corresponde a 2,5 nm, então, poderia ser interessante a utilização de técnicas como a centrifugação para selecionar com mais precisão os tamanhos e a dispersão das nanopartículas e, assim, obter rendimentos quânticos maiores. Por outro lado, mesmo nas amostras polidispersas obtidas, a fotoluminescência é significativa. Neste sentido, entende-se que um dos objetivos do trabalho tenha sido alcançado. Além disso, os resultados aqui apresentados sugerem diversas possibilidades de trabalhos futuros.

No caso em que as fotofragmentações foram realizadas em água bidestilada, as mudanças nos espectros de absorção e fotoluminescência ocorreram cerca de três horas após o processo de irradiação. Notavelmente, parte da fotoluminescência (Figura 3.25) passou a ocorrer na região do azul do espectro visível, o que é bastante conveniente quando se pensa em aplicações relacionadas a sensores e biosensores. Em outra nota, a fotoestabilidade da amostra também aumentou para aproximadamente quatro semanas, característica igualmente importante para possíveis aplicações em biofotônica. A interação entre os dois materiais (ZnS e prata) foi capaz de modificar os níveis de energia das nanopartículas de ZnS, porém, os resultados ainda não fornecem informação suficiente a fim de elucidar exatamente este mecanismo. A este respeito, uma explicação tentativa poderia ser elaborada de acordo com o modelo proposto na seção 3.4. Em resumo, as nanopartículas de prata seriam recobertas pelos pontos quânticos de ZnS devido à atra-

ção eletrostática, assim, seria formada uma estrutura do tipo *core-shell*. Isto é compatível com: a supressão do plásmon da prata observada; com o tempo (duas ou três horas) necessário para o surgimento do efeito de fotoluminescência; com o aumento da fotoestabilidade; e também com o deslocamento da luminescência do ultravioleta para o azul. Algumas imagens de microscopia eletrônica (Figura 3.29), de fato, revelam a existência dessas estruturas do tipo *core-shell*. Entretanto, pode haver outras explicações como, por exemplo, a presença de ZnO (Figura 3.30), o que também seria compatível com a luminescência na região do azul. Além disso, quando da presença das nanopartículas de prata, poderia haver efeitos relacionados ao aumento de campo local, porém, esta hipótese é incompatível com a redução da fotoluminescência ocorrida na presença de partículas menores (da ordem de 1,5 nm), em relação àquela que ocorreu na presença de partículas com tamanho médio de 9 nm (Figura 3.28 e discussão antecedente).

Destacamos, portanto, que a hipótese de que ocorre uma ligação do ZnS à superfície da prata é corroborada pelas observações de supressão do plásmon. Além disso, pode-se dizer que haveria troca de cargas de modo que os níveis de energia do ZnS seriam alterados, resultando na mudança de *gap* que corresponde ao deslocamento para o azul percebido na fotoluminescência. Porém, estudos mais aprofundados ainda são necessários a fim de melhor investigar esta hipótese. Feita esta ressalva, importa destacar que, por meio deste trabalho, foi desenvolvida uma rota de síntese, baseada na ablação a laser, que permite a obtenção de amostras contendo pontos quânticos a partir de um pó comercial. Além disso, os coloides de ZnS e prata em água bidestilada apresentam fotoluminescência visível a olho nu, na região do azul, características desejáveis para marcadores com potencial aplicação em biofotônica. Acreditamos ser esta a contribuição mais significativa do trabalho.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho foram sintetizadas soluções coloidais de nanopartículas de sulfeto de zinco em álcool isopropílico e em água bidestilada via ablação a laser em meio líquido. Os coloides obtidos foram caracterizados por diversas técnicas (UV-Vis, DLS, fotoluminescência, XPS, XRD e TEM), o que permitiu a obtenção de dados sobre suas características ópticas, morfológicas, químicas e estruturais. Durante a produção com o laser utilizado, operando à taxa de 10 Hz, constatou-se que a síntese dos pontos quânticos é relativamente rápida e o processo de ablação dura cerca de 300 segundos para a solução em isopropílico, e 120 segundos para a solução em água. Tanto as nanopartículas sintetizadas em água quanto as produzidas em álcool isopropílico apresentaram absorvância na região do ultravioleta característica de pontos quânticos. Nas medidas de DLS pôde-se observar que foram produzidas nanopartículas de tamanhos variados, incluindo uma parcela cujo diâmetro é inferior a 10 nm, mas também parcela significativa de nanopartículas entre 1 nm e 3 nm. Isto é importante porque, para o ZnS, o raio de Bohr corresponde a 2,5 nm. As medidas de microscopia eletrônica de transmissão confirmaram a produção de nanopartículas esféricas e com tamanhos pequenos, em acordo ao que fora determinado via DLS. Estes dados são importantes porque comprovam a possibilidade de se utilizar a técnica de ablação a laser visando à síntese de pontos quânticos. Com isto, fica demonstrada a viabilidade de se produzir nanopartículas de ZnS por meio da ablação a laser, que pode ser considerada uma “técnica verde”, em contraposição às sínteses realizadas por rotas químicas. Estas se utilizam de reagentes que, na maioria das vezes, são tóxicos e os nanomateriais produzidos necessitam passar por processos de purificação, o que gera subprodutos que poluem o meio ambiente. Neste sentido, a ablação a laser constitui importante alternativa para a síntese de nanomateriais com propriedades de fotoluminescência, propriedades estas que podem servir a diversas aplicações em biofotônica, em especial, biosensores.

Por meio das medidas de fotoluminescência realizadas, constatou-se que para a amostra de ZnS em isopropílico a emissão mais intensa ocorre quando é excitada por luz de 280 nm. A emissão ocorre mais fortemente na região do ultravioleta, entretanto, outra parcela ocorre entre 500 e 700 nm. Segundo o monitoramento realizado por medidas de absorvância, espalhamento dinâmico de luz e fotoluminescência, constatou-se que esta amostra permanece estável, em média, por 24 horas. Para a amostra sintetizada em água bidestilada, a fotoluminescência mais significativa ocorre quando excitada em

250 nm. Neste caso, uma parcela da emissão se dá na região visível do espectro eletromagnético. Esta amostra permanece luminescente por aproximadamente quatro horas.

Neste trabalho também são apresentados dados referentes à interação do ZnS com nanopartículas metálicas de prata nos dois solventes utilizados. O pó de ZnS foi adicionado aos coloides de prata previamente sintetizados e, então, procedeu-se à fotofragmentação desta solução. Dados obtidos por diversas técnicas (XPS, TEM/SAED, UV-Vis) mostraram que o ZnS e a prata reagiram sob ação do feixe laser. Foi verificado que a mudança nos espectros de absorção e de fotoluminescência ocorrem apenas algumas horas após a irradiação. No caso da interação com nanopartículas de prata sintetizadas em álcool isopropílico houve um aumento de fotoluminescência de aproximadamente seis vezes e a amostra ficou mais estável, exibindo fotoemissão mesmo quando excitada dois meses depois da síntese. Para a prata em água bidestilada, o aumento da fotoluminescência foi de aproximadamente três vezes. Neste caso, houve também um notável deslocamento da emissão luminosa, que passou a ser mais intensa na região azul do espectro eletromagnético. Além disso, a estabilidade da fotoluminescência desta amostra foi estendida para aproximadamente dois meses. Foram também realizados cálculos de rendimento quântico para as amostras com prata. Este dado relaciona a eficiência em converter a energia absorvida em energia emitida. A amostra de ZnS com prata em álcool isopropílico apresentou um rendimento de 43% e a sintetizada em água de 22%.

Revisitando os objetivos iniciais demonstramos, por meio deste trabalho:

- 1) A possibilidade de produzir pontos quântico de ZnS via ablação a laser, tanto em água bidestilada quanto em álcool isopropílico;
- 2) Que a adição de nanopartículas de prata implica em significativo aumento da fotoluminescência e de sua estabilidade e, além disso, que as amostras em água bidestilada apresentam fotoluminescência na região do azul, visível a olho nu;

Assim, concluímos que os objetivos propostos foram cumpridos e que foram abertas diversas possibilidades de continuidade para investigações futuras.

Referências

- [1] V. Amendola and M. Meneghetti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 3805 (2009).
- [2] F. P. Ramanery, A. A. Mansur, and H. S. Mansur, *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 512 (2013).
- [3] N. W. Ashcroft and D. N. Mermin, *Solid State Physics*, quarta edi (Harcourt College Publishers, Nova York, 1976).
- [4] H. Z. Chun Wang, Douglas Yee, *Nanomedicine* **1**, 1 (2014).
- [5] C. V. Durgadas, K. Sreenivasan, and C. P. Sharma, *Biomaterials* **33**, 6420 (2012).
- [6] W. Zhou and F. Baneyx, *Acsnano* **5**, 8013 (2011).
- [7] Y. F. Liu and J. S. Yu, *J. Colloid Interface Sci.* **351**, 1 (2010).
- [8] K. Manzoor, S. Johny, D. Thomas, S. Setua, D. Menon, and S. Nair, *Nanotechnology* **20**, 065102 (2009).
- [9] A. P. Alivisatos, *Science* (80-.). **271**, 933 (1996).
- [10] Y. Chen, L. Huang, S. Li, and D. Pan, *J. Mater. Chem. C* **1**, 751 (2013).
- [11] P. Wu and X. P. Yan, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 5489 (2013).
- [12] C. Klingshirn, *Semiconductor Optics* (Springer, Heidelberg, 2007).
- [13] Andrey L. Rogach, *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots* (SpringerWeinNewYork, Viena, 2008).
- [14] I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, and H. Mattoussi, *Nat. Mater.* **4**, 435 (2005).
- [15] M. Kuno, *Introductory Nanoscience: Physical and Chemical Concepts* (Garland Science, New York, 2012).
- [16] P. N. Prasad and B. R. Masters, *J. Biomed. Opt.* **10**, 039901 (2005).
- [17] H. Zeng, X. W. Du, S. C. Singh, S. A. Kulinich, S. Yang, J. He, and W. Cai, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 1333 (2012).
- [18] M. Geszke-Moritz, G. Clavier, J. Lulek, and R. Schneider, *J. Lumin.* **132**, 987 (2012).
- [19] V. Amendola and M. Meneghetti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3027 (2013).

- [20] P. Suyana, N. S. Kumar, D. B. S. Kumar, B. N. Nair, S. C. Pillai, P. A. Mohamed, K. G. K. Warriar, and U. S. Hareesh, *RSC Adv.* **4**, 8439 (2014).
- [21] A. Mandal, A. Dandapat, and G. De, *Analyst* **137**, 765 (2012).
- [22] C. Feigl, S. P. Russo, and A. S. Barnard, *Mol. Simul.* **37**, 321 (2011).
- [23] J. Yao, X. Han, S. Zeng, and W. Zhong, *Anal. Chem.* **84**, 1645 (2012).
- [24] D. Wu, Z. Chen, and X. Liu, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **84**, 178 (2011).
- [25] K. Tarasov, D. Houssein, M. Destarac, N. Marcotte, C. Gérardin, and D. Tichit, *New J. Chem.* **37**, 508 (2013).
- [26] D. Moore and Z. L. Wang, *J. Mater. Chem.* **16**, 3898 (2006).
- [27] [Http://minerva.mlib.cnr.it/mod/book/view.php?id=269&chapterid=105](http://minerva.mlib.cnr.it/mod/book/view.php?id=269&chapterid=105), (n.d.).
- [28] Y.-P. Zhang, W. Liu, B.-D. Liu, and R.-M. Wang, *Rare Met.* **33**, 1 (2014).
- [29] D. Von Der Linde and K. Sokolowski-Tinten, *Appl. Surf. Sci.* **154**, 1 (2000).
- [30] J. Zheng, Z. Zheng, W. Gong, X. Hu, W. Gao, X. Ren, and H. Zhao, *Chem. Phys. Lett.* **465**, 275 (2008).
- [31] S. Besner, A. V. Kabashin, F. M. Winnik, and M. Meunier, *Appl. Phys. A* **93**, 955 (2008).
- [32] Z. Yan and D. B. Chrisey, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **13**, 204 (2012).
- [33] Q. Ma, V. Motto-Ros, F. Laye, J. Yu, W. Lei, X. Bai, L. Zheng, and H. Zeng, *J. Appl. Phys.* **111**, (2012).
- [34] P. Lorazo, L. J. Lewis, and M. Meunier, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73**, (2006).
- [35] V. S. de Oliveira, *Propriedades Ópticas de Nanopartículas de Vanádio Produzidas Por Ablação a Laser. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná*, 2013.
- [36] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, and A. Tünnermann, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 109 (1996).
- [37] A. Semerok, B. Sall, J. F. Wagner, and G. Petite, *Laser Part. Beams* **20**, 67 (2002).
- [38] S. Georgiou and A. Koubenakis, *Chem. Rev.* **103**, 349 (2003).

- [39] G. W. Yang, Prog. Mater. Sci. **52**, 648 (2007).
- [40] X. Xu and D. A. Willis, J. Heat Transfer **124**, 293 (2002).
- [41] H. Zeng, S. Yang, and W. Cai, J. Phys. Chem. C **115**, 5038 (2011).
- [42] X. Jiang, J. Qiu, H. Zeng, C. Zhu, and K. Hirao, Chem. Phys. Lett. **391**, 91 (2004).
- [43] E. Akman, B. G. Oztoprak, M. Gunes, E. Kacar, and A. Demir, Photonics Nanostructures - Fundam. Appl. **9**, 276 (2011).
- [44] E. Akman, O. C. Aktas, B. Genc Oztoprak, M. Gunes, E. Kacar, O. Gundogdu, and a. Demir, Opt. Laser Technol. **49**, 156 (2013).
- [45] Y. Fong and J. Gascooke, J. Phys. Chem. C **114**, 15931 (2010).
- [46] S. Besner, A. V. Kabashin, and M. Meunier, Appl. Phys. Lett. **89**, (2006).
- [47] F. Mafune, J. Y. Kohno, Y. Taked, and T. Kondow, J. Phys. Chem. B **106**, 7575 (2002).
- [48] S. Link, C. Burda, M. B. Mohamed, B. Nikoobakht, and M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem. A **103**, 1165 (1999).
- [49] S. Link, Z. L. Wang, and M. A El-Sayed, J. Phys. Chem. B **104**, 7867 (2000).
- [50] M. Kawasaki and N. Nishimura, Appl. Surf. Sci. **253**, 2208 (2006).
- [51] F. Rouessac and A. Rouessac, *Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques* (Wiley, West Sussex, 2007).
- [52] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, and S. R. Couch, *Fundamentos de Química Analítica* (Thomson, Sao Paulo, 2007).
- [53] A. I. Vogel, *Quimica Analítica Qualitativa* (Mestre Jou, São Paulo, 1981).
- [54] L. C. De Souza Viol, F. O. Silva, D. L. Ferreira, J. L. Aarestrup Alves, and M. A. Schiavon, Quim. Nova **34**, 595 (2011).
- [55] Y. Li, Y. Ding, Y. Zhang, and Y. Qian, J. Phys. Chem. Solids **60**, 13 (1999).
- [56] S. Eustis and M. A. El-Sayed, Chem. Soc. Rev. **35**, 209 (2006).
- [57] B. Chu, *Laser Light Scattering Basis Principles and Practice* (Dover Publications, São Diego, 1991).
- [58] B. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics* (Dover Publications, Mineola, 2000).

- [59] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light* (Pergamon Press, New York, 1964).
- [60] D. A. Johnson, Charles. S. Jr., *Laser Light Scattering* (Dover Publications, Mineola, 1981).
- [61] W. Tscharnuter, in *Encycl. Anal. Chem.* (John Wiley & Sons, Chichester, 2000), pp. 1–14.
- [62] Disponível em =: <http://betatekinc.com.microtrac_nanotracs.php>. Acesso em: fevereiro de 2015..
- [63] M. Fox, *Optical Properties of Solids* (Oxford, New York, 2001).
- [64] B. F. Nowacki, Síntese, Caracterização E Propriedades Fotofísicas de Copolímeros Contendo Unidades Fluoreno, Fenileno E Tiofeno, Universidade Federal do Paraná, 2011.
- [65] S. Fery-Forgues and D. Lavabre, J. Chem. Educ. **76**, 1260 (1999).
- [66] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering* (Wiley-VCH, Weinheim, 2006).
- [67] A. B. Cezar, Crescimento de Filmes Finos de Óxidos de Vanádio Depositados Eletroquimicamente. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2010.
- [68] L. Reimer and H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation (Springer Series in Optical Sciences)* (Springer, Atlanta, 2005).
- [69] P. Vand der Heide, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy – an Introduction to Principles and Practices* (John Wiley & Sons, New Jersey, 2011).
- [70] A. C. Dhanya, K. V. Murali, K. C. Preetha, K. Deepa, A. J. Ragina, and T. L. Remadevi, Mater. Sci. Semicond. Process. **16**, 955 (2013).
- [71] L. Wang, C. Zhao, F. Meng, S. Huang, X. Yuan, X. Xu, Z. Yang, and H. Yang, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. **360**, 205 (2010).
- [72] B. Liu, Q. Liu, C. Tong, X. Lü, and C. Lü, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. **434**, 213 (2013).
- [73] A. Chatterjee, A. Priyam, S. C. Bhattacharya, and A. Saha, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. **297**, 258 (2007).
- [74] R. Zhang, Y. Liu, and S. Sun, Appl. Surf. Sci. **282**, 960 (2013).
- [75] D. Denzler, M. Olschewski, and K. Sattler, J. Appl. Phys. **84**, 2841 (1998).
- [76] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, and J. F. Moulder, 1990 (1979).

- [77] Disponível em: <<http://srdata.nist.gov/xps>>. Acesso em: novembro de 2014.
- [78] J. P. Borah and K. C. Sarma, *Acta Phys. Pol. A* **114**, 713 (2008).
- [79] J. B. Roberto, B. W. Batterman, and D. T. Keating, *Phys. Rev. B* **9**, 2590 (1974).
- [80] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Nature Publishing Group, Baltimore, 2006).
- [81] W. S. Zou, J. Q. Qiao, X. Hu, X. Ge, and H. Z. Lian, *Anal. Chim. Acta* **708**, 134 (2011).
- [82] V. Amendola, Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles for Photonics Applications. PhD thesis, Universita' Degli Studi di Padova.
- [83] P. N. Prasad, *Nanophotonics* (wiley-interscience, New Jersey, 2004).
- [84] S. Lindsay, *Introduction to Nanoscience* (Oxford, Oxford, 2008).
- [85] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, and M. T. Gandolfi, in *Handb. Photochem.* (Taylo & Francis Group, Boca Raton, 2006), p. 16.
- [86] N. Bärsch, J. Jakobi, S. Weiler, and S. Barcikowski, *Nanotechnology* **20**, 445603 (2009).
- [87] V. K. Kaushik, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **56**, 273 (1991).
- [88] X. Zhong, Y. Feng, W. Knoll, and M. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13559 (2003).
- [89] V. L. Gayou, B. Salazar Hernández, R. Delgado Macuil, G. Zavala, P. Santiago, and A. I. Oliva, *J. Nano Res.* **9**, 125 (2010).
- [90] J. Q. Umberger and V. K. Lamer, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1099 (1945).
- [91] T. Karstens and K. Kobs, *J. Phys. Chem.* **84**, 1871 (1980).
- [92] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications* (Springer, Heidelberg, 1996).
- .

Trabalhos em Eventos:

- [1] Moos, R. ; Oliveira, V. S. ; Schreiner, W. H. ; Bezerra JR., A. G. . ZnS quantum dots prepared via laser ablation. In: Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2014, Mata de São João. Anais do XXXVII ENFMC, 2014.
- [2] Moos, R. ; Oliveira, V. S. ; Bezerra JR., A. G. ; Schreiner, W. H. . Produção de Quantum Dots de ZnS via Ablação a Laser em Meio Líquido. In: I Encontro de Físicos do Sul, 2013, Curitiba. Anais do I ENFISUL, 2013.
- [3] Bezerra JR., A. G. ; Moos, R. ; Oliveira, V. S. ; Mattoso, N. ; Graff, I. L. ; Schreiner W. H. . Laser Ablation in Liquids as a Screening Technique for Nanoparticle Production: Applications in Biophotonics. In: XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais, 2014, João Pessoa. Anais do XIII SBPMat, 2014.